······
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 MAI 1920.

PRÉSIDENCE DE M. HENRI DESLANDRES.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THERMOCHIMIE. — *Nouvelles recherches sur le sous-azoture de carbone. Action des halogènes, des acides halohydriques et des alcools.* Note de MM. **Charles Moureu** et **Jacques Ch. Bongrand** [1].

La grande activité chimique du sous-azoture de carbone

$$C^4N^2[CN - C \equiv C - CN],$$

obtenu par nous il y a quelques années [2], permet de concevoir une multitude de réactions d'un grand intérêt. Malheureusement, malgré toutes sortes de tentatives, il ne nous a pas été possible d'établir un procédé permettant de préparer aisément des quantités un peu importantes de ce remarquable composé. Force nous a donc été de limiter notre travail à des expériences simples et n'exigeant que peu de matière. A celles que nous avons déjà communiquées [3] nous ajouterons les suivantes.

---

(1) Les expériences qui font l'objet de cette Note étaient en cours au moment où éclata la guerre. Non seulement elles ont été interrompues pendant 5 années, mais j'ai eu la douleur de perdre mon très distingué et très cher collaborateur, qui fut tué sur le front de Lorraine en avril 1916. Le travail a pu être repris dernièrement, grâce au concours dévoué de M. Georges Mignonac. Je lui adresse ici l'expression émue de mes remercîments les plus vifs pour cet hommage rendu à la mémoire du sous-lieutenant Bongrand. CH. M.

(2) *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 225.

(3) *Sur le sous-azoture de carbone. Action de l'ammoniac et des amines* (*Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 1092).

Thermochimie. — La détermination de la chaleur de combustion a présenté des difficultés spéciales, inhérentes au caractère fortement endothermique de la substance. Le mode opératoire sera décrit dans un autre Recueil. Nous avons trouvé [1] :

	cal
Chaleur de combustion pour 1^g	6790
Chaleur moléculaire de combustion (à volume constant)	516
Chaleur moléculaire de combustion (sous pression constante)	515,5

d'où l'on tire :

$$4\,C_{\text{diamant}} + N^2_{\text{gaz}} = C^4N^2_{\text{sol.}} - 138^{\text{cal}},3.$$

Le sous-azoture de carbone est donc formé avec une forte absorption de chaleur, ce qui est en accord avec l'ensemble de ses propriétés.

Action des halogènes. — Le sous-azoture de carbone fixe les halogènes. Avec $0^g,747$ de substance (1^{mol}), en solution dans 25^{cm^3} d'éther et $1^g,55$ de brome (2^{at}), en solution dans 25^{cm^3} de chloroforme, la décoloration était complète en trois jours à la lumière diffuse.

Action des acides halohydriques. — 1° *Action de l'acide bromhydrique : bromobutène-dinitrile* CN — CH = CBr — CN. — On a traité $1^g,51$ de sous-azoture, préalablement liquéfié, par 7^{cm^3} d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique (hydrate bouillant à 126°). On observe immédiatement un dégagement de chaleur ; l'huile, d'abord surnageante et incolore, gagné presque aussitôt le fond du vase, en prenant une coloration jaune brun, et elle se prend très rapidement en une masse cristalline jaunâtre. Après refroidissement, le produit est essoré, lavé à l'eau distillée et séché dans le vide sulfurique. On obtient ainsi, de premier jet, $2^g,10$ de produit bromé.

Le nouveau composé est facilement soluble, même à froid, dans les solvants organiques usuels (sauf l'éther de pétrole), d'où il se dépose en cristaux microscopiques homogènes. Il est faiblement lacrymogène. Il fond à 48°,5-49°.

Sa composition élémentaire concorde avec la formule C^4N^2HBr [Br pour 100 : 50,47 (calc. 50,8) ; N pour 100 : 18,07 (calc. 17,83)].

Il est évident que la formule de constitution doit être CN — CBr = CH — CN, représentant le schéma plan des deux bromobutènes-dinitriles stéréoisomériques. Nous n'avons pu, faute de matière, étudier la configuration géométrique.

2° *Action de l'acide iodhydrique : iodobutène-dinitrile* CN — CH = CI — CN. — On a traité $1^g,55$ de substance, préalablement liquéfiée, par 7^{cm^3} d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique (hydrate bouillant à 127°). La réaction est instantanée ; il y a dégagement de chaleur et apparition immédiate d'une masse cristalline peu colorée. Après essorage, lavage à l'eau distillée et dessiccation dans le vide sulfurique, on a recueilli $3^g,92$ de produit iodé (calculé pour la fixation d'une molécule d'acide iodhydrique HI : $4^g,16$).

Le corps obtenu est analogue au corps bromé. Il fond à 86°-87°. Les teneurs en iode

[1] Je tiens à remercier M. Boutaric, qui a bien voulu exécuter ces mesures calorimétriques. Ch. M.

et azote correspondent bien à la formule C^4N^2HI [I pour 100 : 61,76 (calc. 62,25); N pour 100 : 14,1 (calc. 13,72)]. Le corps ne peut être que l'un des deux iodobutènes-dinitriles stéréoisomériques CN — CH = CI — CN.

3° *Action de l'acide chlorhydrique : chlorobutène-nitrile-amide.* — On traite le sous-azoture, préalablement liquéfié, par 10 parties de solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentré (la solution des laboratoires). L'huile, d'abord surnageante, ne tarde pas à gagner le fond du vase, tandis que la liqueur s'échauffe. Au bout de quelques minutes, l'huile disparaît; et, le lendemain, on trouve un dépôt cristallin, transparent et peu coloré, qui est recueilli, lavé à l'eau distillée et séché dans le vide sulfurique.

Le nouveau produit est facilement soluble dans les solvants organiques usuels (sauf l'éther de pétrole). Il se dépose de sa solution dans l'alcool en cristaux incolores fondant à 167°.

D'après les teneurs en chlore et azote, le produit a une composition voisine de la formule $C^4N^2H^3OCl$ [Cl pour 100 : 26,52 (calc. 27,2); N pour 100 : 20,71 (calc. 21,45)], qui est celle d'un chlorobutène-nitrile-amide, résultant de la fixation de HCl sur la liaison acétylénique et de l'hydratation d'une des fonctions nitrile avec création d'une fonction amide. Le corps doit avoir la constitution (plane) représentée par l'un ou l'autre des schémas suivants : $CN — CH = CCl — CONH^2$, $CN — CCl = CH — CONH^2$. Étant donné le caractère électronégatif du groupe CN, le premier schéma paraît le plus vraisemblable. Le léger déficit de chlore et d'azote que présente notre produit par rapport à la formule s'expliquerait en y admettant une faible proportion de diamide.

Quant au dinitrile CN — CCl = CH — CN, il est probable qu'il est constitué par l'huile dense qui se forme dans les premiers moments de l'action de l'acide chlorhydrique sur le sous-azoture.

Action des alcools : 1° *Action de l'alcool éthylique.* — L'action est immédiate; elle s'effectue avec dégagement de chaleur et légère coloration de la liqueur. En traitant $1^g,50$ de sous-azoture par 5^g d'alcool absolu, on obtient, après élimination de l'alcool en excès et rectification du résidu sous pression réduite, environ 2^g d'une huile incolore, passant à 108°-109° sous 17^{mm}. Le produit cristallise spontanément dès la température ambiante. Après deux ou trois congélations fractionnées, on l'obtient sous forme de très beaux cristaux, fusibles à 30°,5-31°. La densité du corps liquide, à 32°,5, est 1,0166; $N^D_{32°,5} = 1,4677$.

Les résultats analytiques concordent avec la composition élémentaire prévue pour la formule $C^6H^6N^2O$, qui est celle d'un produit d'addition d'une molécule d'alcool C^2H^6O à une molécule de sous-azoture [C pour 100 : 59,4 (calc. 59,01); H pour 100 : 5,06 (calc. 4,91); N pour 100 : 23,6 (calc. 22,9)].

Il est naturel d'admettre que l'alcool s'est fixé sur la liaison acétylénique (¹), en for-

---

(¹) L'un de nous a pu fixer aisément des molécules alcooliques (et même phénoliques) sur différents composés à liaison acétylénique : éthers-sels, cétones, hydrocarbures (Charles Moureu, *Comptes rendus*, 1904-1907).

mant un éthoxybutène-dinitrile $CN - C(OC^2H^5) = CH - CN$. La réfraction moléculaire a été trouvée égale à $M_D = 33,34$; le nombre, calculé d'après les incréments usuels, serait $C_D = 30,94$; l'exaltation, de 7,2 pour 100, s'explique par le caractère électronégatif des deux groupements CN et l'existence d'une liaison éthylénique dans leur voisinage.

Quelques essais d'hydrolyse du produit par l'acide sulfurique plus ou moins concentré (5 à 50 pour 100) n'ont fourni aucun résultat concluant.

2° *Action de divers alcools.* — L'alcool méthylique s'unit de même, avec énergie, au sous-azoture de carbone. L'attaque par l'alcool propylique est moins vive, et celle par l'alcool butylique l'est encore moins. Avec l'alcool benzylique, aucun dégagement de chaleur n'a été constaté.

Ces expériences n'ont pas été poursuivies.

PALÉONTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les Siphonées calcaires fossiles de Munier-Chalmas.* Note [1] de M. J. Costantin.

Munier-Chalmas s'est illustré par ses découvertes sur les Siphonées fossiles et les deux Notes [2], assez courtes, publiées par lui sur cette question ont contribué à le faire entrer à l'Académie des Sciences. Il appartenait malheureusement à cette catégorie d'esprits, souvent de premier ordre, qui publient le moins possible et qui s'en rapportent à la postérité pour leur réserver la part qui leur est due [3].

En 1877 et 1879, il n'a donné que les lignes directrices de son travail, mais le détail n'a jamais paru et, à l'heure actuelle qu'il est mort sans laisser aucune note [4], on ignore souvent ce qu'il a voulu mentionner en subdivisant les Siphonées verticillées en 7 tribus et en créant 11 genres nouveaux et 2 sous-genres (11 genres : *Parkerella*, *Hermitella*, *Briardina*, *Orioporella*, *Gümbellina*, *Bornetella*, *Terquemella*, *Maupasina*, *Zittelina*, *Hagenmülleria* et *Carpenterella*; 2 sous-genres de *Cymopolia* : *Decaisnella* et *Karreria*).

L'esprit de divination dont Munier-Chalmas a fait preuve ne s'est jamais

---

(1) Séance du 26 avril 1920.

(2) Munier-Chalmas, *Comptes rendus*, t. 85, 1877, p. 814; *Bull. Soc. géol.*, t. 7, 1879, p. 666.

(3) Bernard de Jussieu mérite d'être cité à ce propos. Fondateur de la méthode naturelle, il se borna à traduire ses conceptions botaniques sur le sol, quand il fut chargé par Louis XV de créer le jardin botanique de Trianon. C'est son neveu (Antoine-Laurent de Jussieu) qui publia et développa les concepts de son oncle.

(4) Témoignages de M. Haug, son successeur à la Sorbonne, et de M. Dereins, son élève et souvent son secrétaire.

manifesté d'une manière aussi éclatante que pour le genre *Acicularia*, qui a d'abord été trouvé à l'état fossile avant d'avoir été signalé parmi les Algues vivantes (¹).

L'exemple précédent justifiait l'importance du concept de Munier-Chalmas, mais ne renseignait pas sur les êtres disparus qu'il avait cru devoir caractériser par des noms nouveaux (sans descriptions et sans figures, sauf pour les Algues dichotomes). On est heureusement renseigné par les documents et dessins publiés sur le genre *Bornetella* (²).

Munier-Chalmas avait, il est vrai, communiqué à M. de Solms-Laubach et à M. Steinmann (³) des renseignements très intéressants, et l'on a ainsi quelques données sur divers points. Récemment (1908, 1913, 1917 et 1918)

(¹) C'est d'Archiac qui l'a créé pour des spicules minuscules calcaires des sables éocènes du bassin de Paris (calcaire grossier); il les appela *Acicularia pavantina*, les regardant comme des Polypiers aciculaires.

La même espèce fut figurée par Michelin, comme un organisme dont la position zoologique exacte est incertaine. Ces fossiles furent placés dans diverses divisions du règne animal et Carpenter a décrit plusieurs spécimens comme portions de Foraminifères. Munier-Chalmas, par une vue géniale, rapprocha ces spicules des *Acetabularia*, Algues calcaires vivantes.

M. de Solms-Laubach trouva (après Munier-Chalmas) que l'espèce décrite par Möbius comme *Acetabularia Schenckii* de la Guadeloupe (espèce vivante) présentait exactement les caractères qui différenciaient les *Acicularia* des *Acetabularia*. Selon M. de Solms-Laubach, la conjecture de Munier-Chalmas, « qui avait peu de support à l'aide de matériaux fossiles, a été plus récemment trouvée vraie de la plus brillante manière par la découverte d'espèces vivantes de ce genre » dans lesquelles on range maintenant des espèces fossiles du Miocène. — D'ARCHIAC, *Mém. Soc. géol. Fr.*, t. 5, 1843, p. 386. — MICHELIN, *Iconographie phytozoologique*, 1840-1847, p. 176. — CARPENTER, PARKER and JONES, *Introd. to the study of « Foramifera »* (*Ray Society*, London, 1862, p. 137). — SOLMS-LAUBACH, *Monograph of the* Acetabulariæ (*Trans. Linn. Soc.*, t. 5, 1895). — MÖBIUS, *Hedwigia*, 1889. — *Acicularia Andrussowi* Solms (= *Acetabularia miocenica* Andrussow) [ANDRUSSOW, *Eine fossile* Acetabularia *als Gestein-bildender Organismus* (*Ann. k. k. nat. hist. Hofmuseum Wien*, Bd 2, Heft 2, 1887, p. 77)]. — *Acicularia miocenica* Reuss du Miocène de la Leitha-Kalk de Moravie et d'ailleurs [REUSS, *Ueber die fossile Gattung* Acicularia *d'Archiac* (*Sitzb. d. k. k. Akad. Wiss.*, Bd 43, Abt. 1, 1861, p. 7)].

(²) CRAMER, *Ueber die Siphoneen, besonders* Neomeris und Bornetella (*N. Mém. Soc. helvét. sc. nat.*, t. 32, 1890). — SOLMS-LAUBACH, *Ann. Jard. Buitenz.*, t. 11, 1893. — WILLE, *Siphonées* dans ENGLER et PRANTL, *Pflanzenfamil.* (*Nachträge zum*, t. I, 2, p. 121). — LOTZY, *Vorträge über botanische Stammes-geschichte*, I.

(³) SOLMS-LAUBACH, *loc. cit.* — STEINMANN, *Bot. Zeit.*, t. 8, 1899, p. 152. — *N. J. f. Min.*, t. 2, 1880, p. 130.

MM. Lucien et Jean Morellet (¹) sont arrivés à se documenter, non sans difficultés, grâce aux collections étrangères examinées par le savant français, et aussi grâce à la collection de la Sorbonne.

C'est ainsi qu'ils ont trouvé un *Maupasia* M.-Ch. (= *Maupasia* M.-Ch.) et ont donné une diagnose du genre. Ils signalent une espèce nouvelle de *Parkerella* (1917), une de *Terquemella* (1917), un *Zittelina* (1913 avec la diagnose du genre d'après la collection de Solms-Laubach et de Steinmann) (²); *Briardina* qu'ils réduisent à l'état de sous-genre des *Acicularia*. Ils identifient un genre nouveau créé par eux *Belzungia Terquemi* n. sp. avec le *Gümbellina Terquemi* Munier-Chalmas (collection Sorbonne et collection Steinmann) = *Gümbellina Zitteli* Munier-Chalmas (collection Solms-Laubach) (³).

Un document d'une très grande valeur me permet heureusement de remédier partiellement à l'insouciance de Munier-Chalmas, à l'égard de sa renommée. J'ai eu l'occasion, pendant que j'étais Aide naturaliste au Muséum, de suivre de 1885 à 1886 les cours de Paléontologie végétale du professeur Bureau, et j'ai gardé le souvenir très présent du soin qu'il mettait à documenter ses leçons. Je fus alors très frappé de l'exposé des travaux de Munier-Chalmas dont j'avais été l'élève et le préparateur à l'Ecole Normale vers 1881. Bureau avait fait exécuter, sous la direction de Munier-Chalmas, trois planches sur les Siphonées fossiles et vivantes.

Chargé aujourd'hui de la Paléontologie végétale, la chaire que je dirige au Muséum a hérité, grâce à M. Lecomte, des planches murales qui ont servi vers 1885 à l'enseignement. Le caractère d'authenticité de ces documents est incontestable. J'ai d'ailleurs pu consulter les notes de cours de l'écriture de Bureau et les croquis faits par lui (documents légués au Muséum par sa famille) (⁴).

Je crois donc utile de publier ces documents, car il est fait mention sur

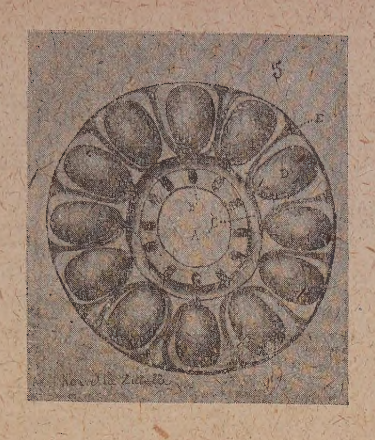
---

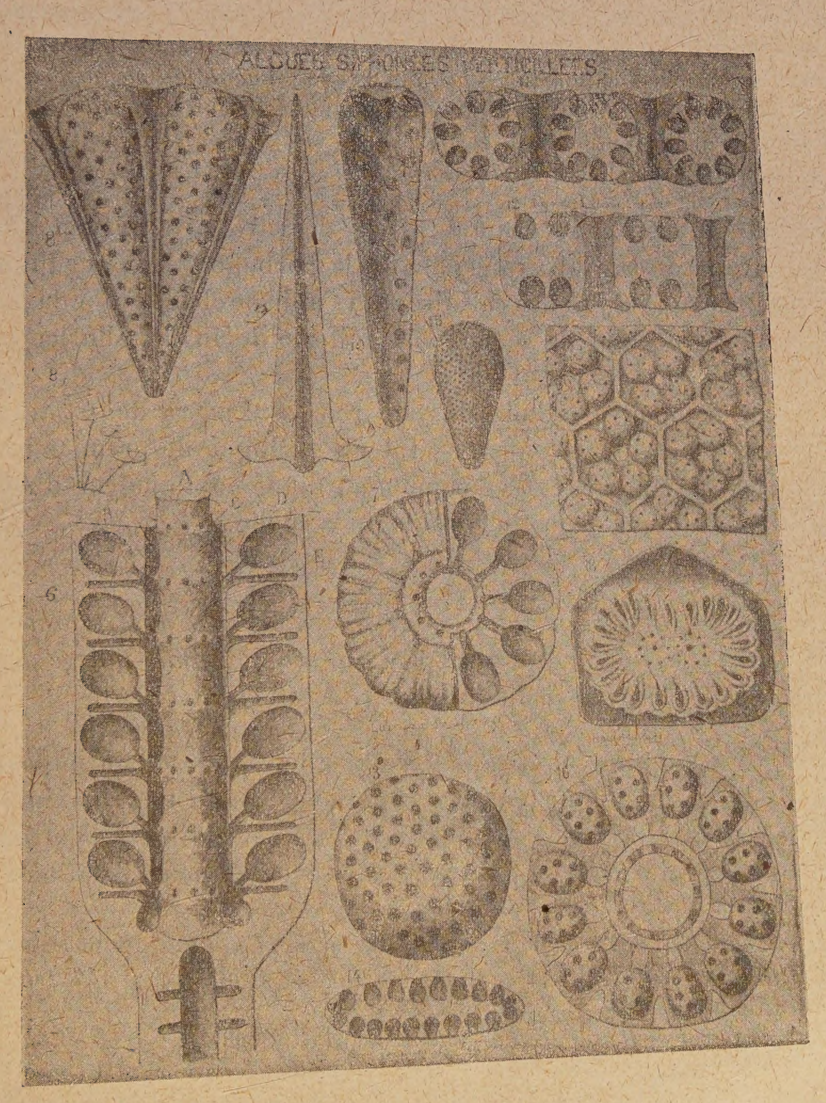
(¹) Lucien Morellet, *Deux Algues siphonées verticillées du Thanétien de Boncourt (Oise)* (*Bull. Soc. géolog. Fr.*, t. 8, 1908, p. 97). — L. et J. Morellet, *Contribution à l'étude de la Flore phycologique du Thanétien* (*C. R. sommaire des séances Soc. géol.*, 17 déc. 1917, p. 213; *Les Dasycladées tertiaires de Bretagne et du Cotentin* (*Bull. Soc. géolog. Fr.*, t. 17, 1917, p. 362-372); *Les Dasycladées du tertiaire parisien* (*Mém. Soc. géolog. Fr.*; *Paléontologie*, 1913, n° 47, 24 figures, 3 planches, 43 pages); *Observations sur le genre* Clypeina *Michelin* (*Bull. Soc. géolog. Fr.*, t. 18, 1918, p. 102-105).

(²) *Loc. cit.*

(³) *Loc. cit.*

(⁴) La très riche bibliothèque de Paléontologie végétale de Bureau a été léguée par lui au Muséum.





5, *Karreria Zitteli;* 6, *Larvaria Saportæana;* 7, *Larvaria disculus;* 8, 8 *bis*, 9, 10 et 11, *Acicularia mediopora;* 12, *Briardina crassisepta;* 13 et 14, *Terquemella bellovacina;* 15 et 16, *Dactylopora cylindracea;* 17, *Zittelina hexagonalis;* 18, *Hagenmülleria.*

ces planches de genres qui n'ont jamais été décrits, ni figurés par Munier-Chalmas. MM. Morellet, il est vrai, ont donné récemment plusieurs interprétations, mais il est utile de les contrôler. De plus, plusieurs noms spécifiques ou génériques communiqués par Munier-Chalmas qui sont indiqués ici n'ont jamais trouvé place dans aucune publication.

La planche murale II renferme (1, 2, 3, 4) le *Cymopolia Rosarium* et 5 le *Karreria Zitteli*. La planche X est intitulée : « Algues siphonées dichotomes » (elle ne porte aucun nom spécifique): ces dessins ont été publiés déjà (1879). Quant à la planche XIV, la plus intéressante, elle mérite d'être publiée complètement. Elle renferme les numéros suivants : 6, *Larvaria Saportæana* Munier-Chalmas; 7, *Larvaria disculus* Munier-Chalmas; 8, 8 *bis*, 9, 10 et 11, *Acicularia mediopora* Munier-Chalmas; 12, *Briardina crassisepta* Munier-Chalmas; 13 et 14, *Terquemella bellovacina* Munier-Chalmas; 15 et 16, *Dactylopera cylindracea* Lamarck; 17, *Zittelina hexagonalis* Munier-Chalmas; 18, *Hagenmülleria* (pas de nom d'espèce).

Il est inutile d'insister sur la haute estime des savants français et étrangers pour les travaux du savant professeur de la Sorbonne [1] et sur l'immense importance des Algues fossiles calcaires qui s'affirme chaque jour davantage, car leur rôle édificateur de roches se manifeste depuis le Silurien jusqu'à l'époque actuelle [2].

En faisant connaître ces dessins, je remplis envers deux savants un devoir pieux. Ils établissent que l'un fut un géologue de premier ordre et l'autre un professeur ardent et passionné, digne continuateur d'Adolphe Brongniart, fondateur de la Paléontologie végétale.

ÉLECTRICITÉ. — *Des conductions optima à remplir par les constantes d'une ligne de transport d'énergie à grande distance pour une charge donnée à l'arrivée. Solutions pratiques.* Note de M. A. Blondel.

Je me propose maintenant de déterminer les conditions à imposer aux constantes de la ligne pour réaliser le régime de rendement maximum que j'ai rappelé [3]. Supposons d'abord la charge concentrée à l'extrémité et égale à la charge normale [4]. On peut envisager plusieurs solutions.

---

(1) Deux genres lui ont été dédiés: *Muniera* Deecke, *Chalmasia* Solms (Engler und Prantl, *Pflanzenfamilien*, I, 2, p. 159; *Nachträge zum* I, 2, p. 122; *Mém. Soc. géol.*, 1918, n° 47, p. 7).

(2) Mme P. Lemoine, *Rev. gén. des Sciences*, 1911, p. 648.

(3) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 978. Les mêmes notations sont conservées ici.

(4) On traitera incidemment la question de régulation qui n'intervient que pour les régimes de fonctionnement à charge réduite.

1. *Ligne à déphasage faible en tout point.* — Il faut, comme je l'ai montré en 1908 (cf. *loc. cit.*), que les angles de décalage [1] au départ et à l'arrivée soient égaux et de signes opposés (le décalage à l'arrivée est, en pratique, un décalage en arrière, mais l'inverse est théoriquement possible).

Le décalage au départ dépend des constantes de la ligne et du voltage, ou (ce qui revient au même pour une puissance donnée) de l'impédance à l'arrivée.

Le courant et le décalage vont en croissant du voisinage du milieu de la ligne aux extrémités, d'autant plus que le décalage aux deux extrémités est plus grand; le rendement sera d'autant plus élevé, que ce décalage sera plus réduit; mais pratiquement l'influence en est peu sensible tant que $\cos\varphi > 0,95$ environ. On obtiendra donc le rendement optima en remplissant deux conditions :

1° Choisir les constantes linéiques de façon que le décalage varie lentement et que l'impédance caractéristique vectorielle de la ligne n'ait qu'un faible argument.

2° Ramener le facteur de puissance de la distribution au point d'arrivée à une valeur maximum φ_m, voisine de 0,95, par l'emploi de condensateurs statiques ou rotatifs (moteurs synchrones).

Cette solution suggère le *cas particulier théorique* suivant.

2. *Ligne sans déphasage* [2]. — Les épures, que nous avons données antérieurement pour le calcul des tensions et des courants, montrent qu'on pourrait théoriquement réaliser une ligne maintenant le décalage nul, quelle que soit la longueur, en réalisant les conditions

$$\overline{m} = \overline{Z_1} \quad \text{et} \quad \theta = \theta', \tag{1}$$

c'est-à-dire en faisant l'impédance caractéristique $\overline{m}$ de la ligne égale à l'impédance $\overline{Z_1}$ du circuit d'utilisation, et les angles d'admittance linéique et d'impédance linéique égaux et de même signe. En ramenant, d'autre part, à l'unité le facteur de puissance à l'arrivée, on réaliserait ainsi un régime idéal de transport sans déphasage en aucun point. Sur l'abaque

---

[1] On appellera pour abréger *décalage* l'angle de phase entre le courant et la tension en un même point de la ligne.

[2] Il ne faut pas la confondre avec une ligne de longueur d'onde nulle, qu'on obtiendrait en faisant $\theta + \theta' = 0$, c'est-à-dire en donnant des signes égaux et opposés aux angles d'impédance et d'admittance; le résultat serait détestable.

hyperbolique de Brown, ce régime correspond au point à l'infini sur l'axe horizontal passant par l'origine.

Mais la seconde condition ci-dessus, qui peut s'écrire aussi sous la forme

$$\omega lg = \omega cr, \tag{2}$$

ne peut être remplie que de deux façons : soit en prenant une résistance r très faible, ou une conductance g de perte ou distribution élevée ; soit en modifiant beaucoup les valeurs naturelles de l et de c par l'adjonction de self-inductions en série, ou de capacités en dérivation ; et l'on n'obtiendrait, au prix d'une forte dépense, qu'un accroissement minime de rendement par rapport à la solution n° 1.

En outre, aux charges plus faibles que la pleine charge définie par $\overline{Z}_1$, l'égalité (1) ne sera plus réalisée.

3° *Tronçonnement d'une ligne à trop grand déphasage total.* — Si la ligne est trop longue, ou a un trop grand facteur de rotation de phase, pour admettre des décalages opposés faibles à ses deux extrémités, on la divisera en tronçons tels que pour chacun d'eux cette condition soit réalisée et réponde à la solution n° 1 ; le décalage variera de $+\varphi_m$ à $-\varphi_m$, en passant par zéro ; et, à chaque point de division ainsi déterminé, on inversera le signe du décalage par l'effet d'une self-induction placée en dérivation, ou d'un moteur asynchrone (ou synchrone).

C'est là une solution *pratique*, facile à réaliser, par une exploitation rationnelle, même quand l'énergie est *distribuée en divers centres ;* il suffit de répartir convenablement les condensateurs réglables (statiques ou rotatifs) le long de la ligne et notamment aux points de tronçonnement. Son seul défaut est d'exiger des condensateurs fixes ou rotatifs ; mais *aucune* solution ne peut dispenser de faire cette dépense.

On peut envisager plus généralement encore la solution suivante.

4° *Lignes à constantes linéiques variables.* — En vue de réaliser la condition optima sous des charges différentes, on pourrait modifier à volonté pendant le service la capacité et la self-induction d'une ligne, au moyen d'un double système de moteurs synchrones accouplés mécaniquement : l'un, dont l'induit sera branché *en dérivation* sur la ligne et permettra d'annuler les effets des capacités ; l'autre, dont le calage du stator sera variable par rapport au premier stator, et dont l'induit sera branché *en série* (par l'intermédiaire d'un transformateur) dans les fils de ligne et excité de manière à y produire des forces électromotrices compensant les forces électromotrices

de self-induction et réglables suivant la charge. Tout le système peut être rendu automatique [1].

Remarque. — L'étude de la ligne optimum (solution 3°) peut se faire aisément sur l'abaque hyperbolique de Brown : il faut d'abord que l'argument $\frac{\theta - \theta'}{2}$ de l'impédance caractéristique soit négatif ($\theta' > \theta$); pour éviter d'autre part des décalages trop grands aux extrémités du tronçon, il faut que la constante de propagation, correspondant au tronçonnement choisi, soit assez courte pour que son vecteur représentatif $\overline{nx}$ puisse être placé comme corde d'une ligne d'égal module sans que ses extrémités s'écartent beaucoup d'un côté ou de l'autre de la ligne d'égal argument de l'impédance caractéristique. On placera ainsi sur l'abaque, pour chaque tronçon, le vecteur $\overline{nx}$ remplissant les conditions de décalage indiqué; et, après chaque tronçon, on passera de l'angle *plus* à l'angle *moins* (ou inversement) suivant une ligne d'égal module. Pour chaque tronçon, le point figuratif d'arrivée sur l'abaque et le vecteur donnent les deux expressions *vectorielles* $\frac{m}{2}\underline{|\gamma - \varphi_1}$ et $nx\underline{\left|\frac{\delta}{2}\right.}$ qui permettent de calculer les quatre constantes r, l, g et c à donner à la ligne pour réaliser les conditions ci-dessus.

On voit, par ce qui précède, combien ces solutions pratiques s'écartent des réglages proposés en quart d'onde ou en demi-onde par rapport à la fréquence des courants transmis. Il semble intéressant, pour terminer, de faire ici la critique de chacune de ces deux solutions très spéciales.

A. *Ligne réglée en quart d'onde.* — Le but proposé dans le réglage en quart d'onde est d'avoir à la station de départ un réglage à débit à peu près constant, tandis qu'à l'arrivée le courant sera consommé à tension constante. Mais ce n'est là qu'une apparence, car dès qu'il y a débit de courant, et surtout de courant déwatté, la résistance et la perditance de la ligne — perditance qu'on a tort de négliger dans les calculs, car elle modifie dans une proportion souvent considérable (et souvent avantageuse dans les solutions 1° et 3°) l'argument de l'impédance caractéristique, et *a fortiori* la distribution en cours de route — rendent tout à fait illusoire le régime de

---

(1) On devra donner au moteur en dérivation un grand coefficient de stabilité aux oscillations (grand couple élastique), capable de contrebalancer l'instabilité naturelle de la machine en série; un dimensionnement convenable des entrefers des deux machines permettra d'obtenir ce résultat.

résonance considéré. La ligne travaillant sous charge finit par se comporter simplement comme une ligne quelconque, avec des constantes de self-induction et de capacité plus ou moins grandes, et la tension au départ ne reste pas sensiblement nulle, comme à vide, mais devient voisine de la tension de distribution. Elle est donc beaucoup plus difficile à régler que pour les lignes ordinaires à tension peu variable.

Même à vide, pour une tension de distribution donnée, la consommation de puissance inutile de la ligne quart d'onde est plus grande; le rendement à faible charge restera donc inférieur à celui d'une ligne à décalage lent (solutions 1° et 3°), il en sera de même *a fortiori* en charge normale.

B. *Ligne réglée en demi-onde.* — La ligne réglée en demi-onde ne présente aucun avantage au point de vue du régime de départ, puisqu'on retombe sensiblement sur le même régime qu'à l'arrivée, déduction faite des pertes dans la ligne. Il est très facile de voir sur l'abaque hyperbolique que le rendement et l'uniformité du voltage en charge non décalée à l'arrivée sont inférieurs, non seulement à celui de la ligne sans déphasage (solution 2°), mais encore à ceux de la ligne pratique de rendement optimum (solutions 1° et 3°).

Enfin la ligne demi-onde et la ligne quart d'onde ne se prêtent pas, à la différence de notre ligne compensée, à des distributions en cours de route.

Ligne réglée à tension uniforme. — On a fait intervenir quelquefois, en faveur des lignes demi-onde la question de la constance de la tension; il est vrai que la ligne demi-onde se prête en apparence à cette constance de voltage *aux extrémités*, mais en fait elle s'y prête beaucoup moins bien qu'une ligne qui serait calculée spécialement pour voltage constant, car sur un abaque hyperbolique il est facile de tracer le vecteur représentatif de la chute de tension en ligne, suivant une position telle que ses deux extrémités se trouvent sur une même courbe de voltage (c'est-à-dire correspondent à un même module du cosinus hyperbolique imaginaire). Mais alors les conditions ne sont pas celles du maximum de rendement.

Remarque. — Au point de vue de la tension, on remarquera aisément à l'aide de l'abaque que la ligne demi-onde fonctionnant à vide présente une curieuse propriété. L'extrémité du vecteur représentatif $\overline{nx} = x\sqrt{a^2+b^2}$ se trouve sur une horizontale passant à une distance π au-dessus de l'origine; cette hauteur représente la partie imaginaire bx de l'arc hyperbolique $\overline{nx}$; mais l'abscisse ax correspondant peut être variable suivant l'inclinaison de la

constante de propagation. Si ax est très petit (pertes wattées très faibles) par rapport à π, on voit que le voltage, en cours de route, ira en diminuant et passera par un minimum, les deux extrémités étant toutes les deux sensiblement au voltage de distribution. Au contraire, si ax est grand par rapport à π, le voltage pourra rester sensiblement constant à vide; si ax devenait encore plus grand, le voltage ira constamment en croissant du point d'arrivée au point de départ.

Cette discussion se ferait aussi, mais moins aisément, en utilisant les formules usuelles algébriques pour le calcul de la tension.

En définitive, toutes les solutions exceptionnelles paraissent devoir être à rejeter en faveur des solutions 1° et 3° décrites plus haut, et que j'ai appliquées en 1908 aux calculs de transports d'énergie à 500^{km} et à 1200^{km}.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la recherche spectrographique des métaux et spécialement du zinc dans les organismes animaux.* Note de M. **A. de Gramont.**

Au sujet de la présence du zinc dans l'organisme humain, il a été fait ici récemment [1] allusion aux importantes recherches de M. C. Delezenne [2] qui ont établi d'une manière incontestable que le zinc est un constituant cellulaire normal, et toujours présent dans l'organisme animal. Le travail de M. C. Delezenne n'ayant pas passé sous les yeux de l'Académie, je demande la permission de faire remarquer que la présence du zinc avait d'abord échappé à l'analyse par voie humide, et que c'est l'analyse spectrale qui a d'abord signalé ce métal. Des cendres de venins de serpents avaient été soumises à mon examen par M. Delezenne, qui avait établi déjà dans ces venins la présence de certaines diastases, remarquables par leurs caractères, et qui y supposait l'intervention de quelque élément métallique spécial. Ces cendres furent étudiées par une méthode que j'avais présentée ici dès 1895, celle de l'analyse spectrale par les sels en fusion, et dont on trouvera un exposé récent avec des figures dans des recherches sur le titane [3].

(1) Sinicha Giaya, *Le zinc dans l'organisme humain* (*Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 906).

(2) *Annales de l'Institut Pasteur*, t. 33, février 1919, et *Thèse de doctorat*, 1919.

(3) A. de Gramont, *Sur le spectre de lignes du titane et sur ses applications* (*Comptes rendus*, t. 166, 1918, p. 94).

Les cendres dissoutes ou en suspension dans près de dix fois leur poids [1] de carbonate de sodium en fusion dans une cuiller en platine, y étaient soumises à l'étincelle due à la décharge d'un condensateur d'environ 0,023 microfarad intercalé dans le secondaire d'une bobine d'induction. Le spectre de cette étincelle était recueilli dans deux spectrographes, l'un à deux prismes en crown uviol, l'autre à un prisme en quartz. Toutes les cendres de venin donnaient, dans la région visible, les raies bleues du zinc 4811 et 4722, la troisième 4680 étant la plupart du temps masquée, si elle n'était pas suffisamment vive, par les bords d'une large bande diffuse, très élargie, du sodium du dissolvant. Mais la présence du zinc avait été immédiatement reconnue spectrographiquement par l'intensité notable de la raie ultraviolette 3345, ultime du zinc. Voici un Tableau donnant, en longueurs d'ondes (unités d'Ansgtröm internationales), les sensibilités des raies du zinc au centième et au-dessous.

λ int.	Teneurs en zinc dans Na^2CO^3. $\frac{1}{100}$	$\frac{5}{1000}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{5}{10000}$	$\frac{1}{10000}$	Observations.
4924,0...	0	0	0	0	0	
4911,7...	0	0	0	0	0	
4810,5...	+	+	+	+	?	
4722,2...	+	+	+	+	+	
4680,1...	»	»	»	»	»	Généralement masquée par Na 4669.
3345,5... / 3345,0...	+	+	+	+	+	
3302,9... / 3302,6...	»	»	»	»	»	Masquée par Na { 3303,0 / 3302,7.
3282,3...	+	+	+	?	0	
3072,1...	+	?	0	0	0	
2801,0...	+	?	0	0	0	
2558,0...	0	0	0	0	0	
2502,1...	0	0	0	0	0	
2138,5...	»	»	»	»	»	Non utilisée.

Ce Tableau a été établi indépendamment des recherches sur les cendres de venin.

Le doublet Zn 3303, masqué avec les sels de soude, pourrait être utilisé avec des sels de potasse ou de lithine, mais avec le risque de le confondre avec

(1) A cause du peu de matière possédé, mais la proportion optimum est d'à peu près 1 de cendres pour 5 de carbonate alcalin.

le doublet correspondant du sodium, ultime de ce métal, et extrêmement sensible.

La raie rouge Zn 6362, très sensible pour l'œil, mais n'impressionnant que les plaques panchromatiques, n'a pas été employée, non plus que la raie ultraviolette extrême Zn 2138, dont la sensibilité est très grande, moindre cependant que celle de la raie ultime Zn 3345, qui peut atteindre le cent-millième.

Malgré le halo débordant de la bande élargie du sodium, dont le centre est à 4669, la raie Zn 4680 était néanmoins bien visible dans certains cas, avec les cendres de venin de cobra (*Naja tripudians*), par exemple.

Toutes les cendres de venin ont fourni Zn 3345 et Zn 4722 bien visibles; les autres raies, marquées + dans le Tableau, variaient suivant l'origine des cendres et les petites variations de leur proportion par rapport au carbonate du sodium employé.

Cette méthode des spectres de dissociation dans l'étincelle, obtenus par l'intermédiaire des sels alcalins en fusion, est applicable à la recherche de presque tous les métaux [1] (sauf l'uranium et certaines terres rares) et d'une partie des métalloïdes dans toutes sortes de cendres. Elle est d'une sensibilité extrême pouvant atteindre le millionième pour la recherche du fer, et trouve ainsi son application à l'étude des produits d'incinération des organismes. La difficulté est alors de se procurer du carbonate de sodium totalement exempt de fer. Mais je rappellerai à ce propos que les spectres de dissociation fournissent des indications quantitatives faciles à établir par un étalonnage spécial, et répondant par des indications de différences, même pour des teneurs élevées, très supérieures au centième dans la plupart des cas, beaucoup d'éléments n'atteignant même la limite d'apparition totale de leur spectre de lignes qu'à 80 pour 100 et même plus. On pourra donc rechercher le fer par les raies de sensibilité moyenne de ce métal, en juxtaposant son spectre à celui du sel alcalin seul, puis à celui du même sel chargé des cendres à analyser. Les raies du fer, en plus de celles apportées par le sel, indiqueront la présence et, jusqu'à un certain point, la teneur en fer du produit soumis à l'analyse.

---

[1] Voir notamment A. de Gramont, *Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du chrome, du manganèse, du fer, du nickel et du cobalt* (*Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 276).

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Paul Baud. *Les industries chimiques françaises.* (Présenté par M. A. Haller.)

2° *Observations vitales sur le chondriome des végétaux et recherches sur l'origine des chromoplastides et le mode de formation des pigments xanthophylliens et carotiniens. Contribution à l'étude physiologique de la cellule,* par A. Guilliermond. (Présenté par M. G. Bonnier.)

3° *Histoire de la Chimie,* par Maurice Delacre. Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences (Prix Binoux). (Présenté par M. G. Lemoine.)

4° *Aeronautics. Annual Report of the* National advisory Committee for Aeronautics, 1915, 1916, 1917.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les familles de fonctions de plusieurs variables.* Note de M. **Gaston Julia.**

On considère une famille de fonctions $f(x, y)$, holomorphes dans un volume V de l'espace à quatre dimensions $x_1, x_2, y_1, y_2 (x = x_1 + ix_2, y = y_1 + iy_2)$. Une nappe d'hypersurface $\varphi(x_1, x_2, y_1, y_2) = 0$ étant donnée dans ce volume V, dont on ne considère qu'une portion assez petite, voisine du point P de la nappe (comme on le fait dans l'étude de tout problème local), on sait que la nappe divise une petite hypersphère de centre P en deux régions, chacune d'un seul tenant : dans l'une $\varphi > 0$, dans l'autre $\varphi < 0$. La fonction φ est supposée avoir des dérivées jusqu'à un certain ordre, jusqu'au troisième, par exemple. Le problème à résoudre est le suivant : Existe-t-il dans chacune des deux régions précédentes une famille de fonctions $f(x, y)$, normale en tout point intérieur à la région considérée, et qui cesse d'être normale en tout point de la nappe $\varphi = 0$, qui appartient à la *frontière* de ladite région? On va voir que ce n'est pas possible, et qu'une telle famille ne peut en général exister que dans l'*une des deux régions précédentes*.

I. Supposons que, dans la région $\varphi > 0$, il existe une famille possédant la propriété indiquée, et construisons une *surface caractéristique* régulière Σ qui touche la nappe au point P, et qui, au voisinage de ce point P, n'ait pas d'autre point réel commun avec la nappe que le point P lui-même. On montre alors aisément, en s'aidant du théorème fondamental énoncé au paragraphe I d'une précédente Note [1], que, dans le voisinage de P, la *surface* Σ *doit appartenir à la région* $\varphi < 0$.

II. Or, le point P étant supposé non singulier sur $\varphi = 0$, les quatre dérivées $\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}, \frac{\partial\varphi}{\partial y_1}, \frac{\partial\varphi}{\partial x_2}, \frac{\partial\varphi}{\partial y_2}$ ne sont pas toutes nulles, et à supposer, par exemple, que $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_2}\right)^2 \neq 0$, on pourra aisément construire une surface Σ caractéristique touchant la nappe au seul point P, en posant

$$x = \xi + a_1(y - \eta) + a_2(y - \eta)^2 + \ldots \tag{1}$$

(ξ et η étant les coordonnées complexes de P, $\xi = \xi_1 + i\xi_2$, $\eta = \eta_1 + i\eta_2$), et déterminant les coefficients a_i de façon que la fonction $\varphi(x_1, x_2, y_1, y_2)$ conserve, sur Σ, un signe constant au voisinage du point P. Et, en vertu du précédent paragraphe, ce signe doit être le signe *moins*.

Si l'on déduit de l'équation complexe (1) les deux équations réelles usuelles, et si l'on substitue dans φ les expressions de x_1 et x_2 en $y_1 - \eta_1$ et $y_2 - \eta_2$ qu'elles fournissent, on a un développement limité de Taylor en $y_1 - \eta_1$ et $y_2 - \eta_2$, dont il faudra que les termes du premier ordre disparaissent (ce qui détermine a_1) et dont les termes du deuxième ordre devront constituer une forme *quadratique définie négative* en $y_1 - \eta_1$ et $y_2 - \eta_2$. Effectuant le calcul indiqué, on constate qu'il faudra qu'une certaine expression déduite de φ *ne soit pas positive*. Voici cette expression :

$$\begin{aligned}\mathfrak{C}[\varphi] = &\left[\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_2^2}\right]\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y_2}\right)^2\right] + \left[\frac{\partial^2\varphi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y_2^2}\right]\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_2}\right)^2\right] \\ &- 2\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}\frac{\partial\varphi}{\partial y_1} + \frac{\partial\varphi}{\partial x_2}\frac{\partial\varphi}{\partial y_2}\right]\left[\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1\partial y_1} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_2\partial y_2}\right] \\ &- 2\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}\frac{\partial\varphi}{\partial y_2} - \frac{\partial\varphi}{\partial x_2}\frac{\partial\varphi}{\partial y_1}\right]\left[\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1\partial y_2} - \frac{\partial^2\varphi}{\partial x_2\partial y_1}\right];\end{aligned}$$

les dérivées précédentes étant calculées au point P.

III. On peut donc énoncer les conclusions suivantes :

---

(1) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 875.

1° *Pour qu'il existe, dans l'une des deux régions* $\varphi > 0$ *ou* $\varphi < 0$, *une famille de fonctions* $f(x, y)$, *normale en tout point intérieur à la région, et cessant d'être normale en tout point de l'hypersurface* $\varphi = 0$ *qui appartient à la frontière de la région considérée,* IL EST NÉCESSAIRE *que l'expression* $\mathcal{E}[\varphi]$ *conserve un signe constant sur toute la partie de l'hypersurface* $\varphi = 0$ *que l'on considère.*

Si l'on a constamment $\mathcal{E}[\varphi] \leqq 0$, *la famille de fonctions* $f(x, y)$ *ne pourra exister que dans la région* $\varphi > 0$; *si l'on a* $\mathcal{E}[\varphi] \geqq 0$, *la famille ne pourra exister que dans la région* $\varphi < 0$.

2° *Pour qu'il existe une famille* $f(x, y)$ *dans chacune des régions* $\varphi > 0$, $\varphi < 0$, *il faudra que* $\varphi(x_1, x_2, y_1, y_2)$ *satisfasse à l'équation aux dérivées partielles*

$$\mathcal{E}[\varphi] = 0.$$

Il est aisé d'autre part, comme on le verra bientôt, de démontrer que *ces conditions nécessaires sont suffisantes;* on le montrera dans chacune des hypothèses précédentes, en construisant effectivement une famille de fonctions $f(x, y)$ qui jouira des propriétés signalées.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles du second ordre vérifiées par les fonctions de Bessel à plusieurs variables.* Note [1] de M. **Benjamin Jekhowsky**, présentée par M. Appell.

Les fonctions de Bessel à plusieurs variables vérifient $N = n + \frac{(n-1)(n-2)}{2}$ équations linéaires distinctes du second ordre, n étant le nombre des variables.

Parmi ces équations, $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$ équations sont d'un type très simple. Quant aux autres n équations, elles deviennent assez compliquées au fur et à mesure que le nombre des variables augmente. Ces dernières équations pour le cas de $n = 2$, ainsi que le type des $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$ équations, ont été indiquées par M. Appell [2] et par M. Pérès [3].

Je me propose de donner les expressions générales qui permettent de former toutes les équations différentielles du second ordre, vérifiées par les fonctions de Bessel à n'importe quel nombre de variables.

---

[1] Séance du 12 avril 1920.

[2] *Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 419.

[3] *Ibid.*, t. 161, 1915, p. 168.

En partant des relations de récurrence, savoir :

$$(1)\qquad \mathrm{I}_{k-n}(x_1, x_2, \ldots, x_n) - \mathrm{I}_{k+n}(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 2\frac{\partial \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_n},$$

$$(2)\qquad 2k\,\mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{n=1}^{n=n} n x_n [\mathrm{I}_{k-n}(x_1, x_2, \ldots, x_n) + \mathrm{I}_{k+n}(x_1, x_2, \ldots, x_n)],$$

on trouve n relations de chacune des deux formes

$$(3)\qquad 2(k\mp r)\,\mathrm{I}_{k\mp r}(x_1, x_2, \ldots, x_n) = \sum_{n=1}^{n=n} n x_n [\mathrm{I}_{k-(n\pm r)}(x_1, x_2, \ldots, x_n) + \mathrm{I}_{k+(n\mp r)}(x_1, x_2, \ldots, x_n)],$$

où l'on fait successivement $r = 1, 2, 3, \ldots, n$.

On a ainsi $2n$ relations, qui, combinées deux à deux pour les mêmes valeurs de r, donnent n équations.

Le nombre des variables $n = 2q$ étant pair, en additionnant les relations (3) pour des valeurs de $r = 1, 2, \ldots, n$, on obtient q équations d'indice r pair et q équations d'indice r impair.

Chaque somme ainsi trouvée, en tenant compte de la relation (1) et de celles qui en dérivent, après toutes réductions faites, devient

α. $n = 2q, r = 2m$:

$$
\begin{aligned}
(\mathrm{A})\quad & \sum_{p=0}^{p=q-2} \Bigg[2(q-p)x_{2(q-p)} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(q-p)-m}} \\
& \quad + 2(q-p-1)x_{2(q-p-1)} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(m+1)-(q-p)}} \\
& \quad + [2(q-p)-1]x_{2(q-p)-1} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{(q-p)-m}\,\partial x_{(q-p)+(m+1)}} \\
& \quad + [2(q-p)-3)x_{2(q-p)-3} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{(m+1)-(q-p)}\,\partial x_{(m+2)-(q-p)}} \Bigg] \\
& - \sum_{p=0}^{p=q-1} \Bigg\{ 2(q-p)x_{2(q-p)} \left[2\frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(q-p)}} - \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(q-p)+m}} \right] \\
& \quad + [2(q-p)-1]x_{2(q-p)-1} \Bigg[2\frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{(q-p)}\,\partial x_{(q-p-1)}} \\
& \qquad - \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{(q-p)+m}\,\partial x_{(q-p)+(m-1)}} \Bigg] \Bigg\} \\
& - 2k\frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_m} + 2m\frac{\partial \mathrm{I}_k(x_1, x_1, \ldots, x_n)}{\partial x_{2m}} = 0
\end{aligned}
$$

avec $m = 1, 2, 3, \ldots, (q-1)q$.

b. $n = 2q, r = 2m - 1$:

$$(\mathrm{B})\quad \sum_{p=0}^{p=q-2} \left\{ 2(q-p)x_{2(q-p)} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{(q-p)-m}\, \partial x_{(q-p)-(m-1)}} \right.$$

$$+ 2(q-p-1)x_{2(q-p-1)} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{m-(q-p)}\, \partial x_{(m-1)-(q-p)}}$$

$$+ [2(q-p)-1]x_{2(q-p)-1} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(q-p)-m}}$$

$$\left. + [2(q-p)-3]x_{2(q-p)-3} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(m+1)-(q-p)}} \right\}$$

$$+ \sum_{p=0}^{p=q-1} \left\{ [2(q-p)-1]x_{2(q-p)-1} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(q-p)+(m-1)}} \right.$$

$$\left. + 2(q-p)x_{2(q-p)} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{(q-p)+m}\, \partial x_{(q-p)+(m-1)}} \right\}$$

$$+ \frac{2\left(k - 2\sum_{p=1}^{p=q} p\, x_{2p}\right)}{\sum_{p=0}^{p=q-1} [2(q-p)-1]x_{2(q-p)-1}}$$

$$\times \left\{ \sum_{p=0}^{p=q-1} 2(q-p)x_{2(q-p)} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x^2_{(q-p)}} \right.$$

$$\left. + \sum_{p=0}^{p=q-2} [2(q-p)-1]x_{2(q-p)-1} \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{(q-p)}\, \partial x_{(q-p-1)}} \right\}$$

$$+ \left[\frac{\left(\sum_{p=1}^{p=q} (2p-1)x_{2p-1}\right)^2 - \left(k - 2\sum_{p=1}^{p=q} p\, x_{2p}\right)^2}{\sum_{p=1}^{p=q} (2p-1)x_{2p-1}} \right] \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)$$

$$- 2k \frac{\partial^2 \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{m-1}\, \partial x_m} + (2m-1) \frac{\partial \mathrm{I}_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial x_{2m-1}} = 0$$

avec $m = 1, 2, 3, \ldots, (q-2), (q-1), q$.

Si le nombre des variables $n = 2q - 1$ est impair, on obtient de la même manière $q - 1$ équations d'indice r pair et q équations d'indice r impair. Ces équations diffèrent peu des précédentes.

En nous bornant à ces indications générales, nous remarquerons que l'on peut se servir aussi des expressions (A) et (B) pour former les équations correspondant à n impair. Comme il est facile de le voir, on trouve

dans ce cas une équation en plus, qui est la conséquence de toutes les autres.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'emploi des dérivées généralisées pour la formation et l'intégration de certaines équations différentielles linéaires.* Note de M. **J. Kampé de Fériet**, présentée par M. P. Appell.

I. Dans une Note précédente [1], j'ai montré que, en appliquant l'opération $D^{(-\lambda)}$ à l'équation différentielle (dont les coefficients sont des polynomes) :

$$(\mathcal{E}) \qquad P_p u^{(p)} + P_{p-1} u^{(p-1)} + \ldots + P_0 u = 0,$$

on obtient *une équation linéaire et homogène* $(\mathcal{E}')$ pour la fonction

$$y(x) = D^{(-\lambda-p)} u(x),$$

en supposant, toutefois, que $u(x)$ s'annule ainsi que ses $p-1$ premières dérivées pour $x = 0$; je me propose d'indiquer dans quel cas on peut lever cette dernière restriction.

Quand on calcule la dérivée généralisée $D^{(-\lambda)}$ de $(\mathcal{E})$, $u(x)$ étant quelconque, on aboutit encore pour $y(x)$ à une équation linéaire $(\mathcal{E}')$, mais qui $\Big[$à cause des termes supplémentaires de la formule d'interversion [2] des symboles $D^{(-\lambda)}$ et $\frac{d^k}{dx^k}\Big]$ possède comme deuxième membre la fonction

$$F(x) = \sum_{m=1}^{m=p} \frac{x^{\lambda-m}}{\Gamma(\lambda - m + 1)} G_m(0),$$

où l'on a posé

$$G_m(x) = \sum_{j=0}^{j=p-m} A_{j,m}(x)\, u^{(p-m-j)}(x) \qquad (m = 1, 2, \ldots, p),$$

les coefficients de ces p formes différentielles linéaires en $u(x)$ étant des combinaisons linéaires des polynomes $P(x)$ et de leurs dérivées [3] :

$$(-1)^j A_{j,m}(x) = K_m^j P_p^{(j)}(x) - K_m^{j-1} P_{p-1}^{(j-1)}(x) + \ldots \pm K_m^0 P_{p-j}(x).$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 569.

(2) Note citée, formule (3).

(3) K_m^j désignant le nombre des combinaisons complètes de m lettres j à j.

Ceci étant, *pour que l'équation* ($\mathcal{E}'$) *en* $y(x)$ *soit homogène, il faut et il suffit que*

$$G_1(0) = G_2(0) = \ldots = G_p(0) = 0.$$

Or, en dehors du cas déjà envisagé [1] :

$$u(0) = u'(0) = \ldots = u^{(p-1)}(0) = 0,$$

ces conditions sont encore évidemment satisfaites si [$u(0), u'(0), \ldots, u^{(p-1)}(0)$ étant seulement finies] *on a*

$$A_{j,m}(0) = 0 \qquad \begin{pmatrix} j = 0, 1, \ldots, p-m \\ m = 1, 2, \ldots, p \end{pmatrix};$$

ce qui donne $p(p+1):2$ équations linéaires entre les valeurs, pour $x = 0$, des polynomes $P(x)$ et de leurs dérivées [jusqu'à l'ordre $k-1$ pour $P_k(x)$].

Si les équations $A_{j,m}(0) = 0$ sont vérifiées, ($\mathcal{E}'$) est homogène comme ($\mathcal{E}$), et si l'on connaît q intégrales de ($\mathcal{E}$) : $u_1, \ldots, u_q$, finies ainsi que leurs $p-1$ premières dérivées pour $x = 0$, la fonction

$$y(x) = a_1 D^{(-\lambda-n)} u_1(x) + \ldots + a_q D^{(-\lambda-n)} u_q(x)$$

est une intégrale de ($\mathcal{E}'$); notamment, quand $n = 0$, ($\mathcal{E}'$) étant alors d'ordre p comme ($\mathcal{E}$), si, en outre, $q = p$, $y(x)$ est l'intégrale générale [2] de ($\mathcal{E}'$).

II. Lorsque ($\mathcal{E}$) est du second ordre, les conditions $A_{j,m}(0) = 0$ se réduisent à

$$P_2(0) = 0, \qquad P_2'(0) - P_1(0) = 0.$$

Elles sont notamment réalisées pour l'équation

($\mathcal{E}$) $$xu'' + u' + u = 0$$

dont une intégrale est la fonction de Bessel :

$$u(x) = J_0(2\sqrt{x}) = \sum_0^{+\infty} (-1)^n \frac{x^n}{(1, n)^2} \qquad [u(0) = 1, \quad u'(0) = -1].$$

L'équation qui s'en déduit par l'opération $D^{(-\lambda)}$

($\mathcal{E}'$) $$xy'' + (\lambda + 1)y' + y = 0$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 569.

(2) La condition $n = 0$ exige que le degré de P_{p-k} soit au plus égal à $p-k$ ($k = 0, 1, \ldots, p$).

est donc vérifiée (d'après ce qui précède) par

$$y(x) = \mathrm{D}^{(-\lambda)} u(x) = \frac{x^\lambda}{\Gamma(\lambda+1)} \sum_0^{+\infty} \frac{(-1)^n}{(1,n)} \frac{x^n}{(\lambda+1,n)};$$

cette solution de ($\mathcal{E}'$) s'exprimant aussi par une fonction de Bessel, on peut écrire

$$y(x) = \mathrm{D}^{(-\lambda)}\left[\mathrm{J}_0(2\sqrt{x})\right] = x^{\frac{\lambda}{2}} \mathrm{J}_\lambda(2\sqrt{x}).$$

De cette expression de J_λ, on peut d'ailleurs rapprocher celle-ci, plus commode pour étudier ses propriétés, à certains points de vue :

$$\sqrt{\pi}\left(\frac{x}{2}\right)^\lambda \mathrm{J}_\lambda(x) = \cos x\, \mathrm{D}^{\left(-\lambda-\frac{1}{2}\right)}\left[x^{\lambda-\frac{1}{2}}\cos 2x\right] + \sin x\, \mathrm{D}^{\left(-\lambda-\frac{1}{2}\right)}\left[x^{\lambda-\frac{1}{2}}\sin 2x\right].$$

III. En utilisant les dérivées partielles généralisées [1], ces résultats s'étendent *aux systèmes d'équations linéaires aux dérivées partielles*, à coefficients rationnels. Par exemple, si l'on part de $u(x,y) = x^\rho y^\sigma (1-x-y)^{\tau-\rho-\sigma}$, qui vérifie le système

$$(\mathcal{E}_1) \qquad x(1-x)\frac{\partial u}{\partial x} - xy\frac{\partial u}{\partial y} - (\rho - \tau x)u = 0,$$

$$(\mathcal{E}_2) \qquad y(1-y)\frac{\partial u}{\partial y} - xy\frac{\partial u}{\partial x} - (\sigma - \tau y)u = 0,$$

en appliquant à ($\mathcal{E}_1$) et ($\mathcal{E}_2$), respectivement, les opérations $\mathrm{D}^{(-\lambda-\mu-1)}_{x^{-\lambda},\, y^{-\mu-1}}$ et $\mathrm{D}^{(-\lambda-\mu-1)}_{x^{-\lambda-1},\, y^{-\mu}}$, on obtient

$$x(1-x)\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - xy\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} + [-(\lambda+\rho) + (\lambda+\omega)x]\frac{\partial z}{\partial x} + \lambda y\frac{\partial z}{\partial y} - \lambda(\omega+1)z = 0,$$

$$y(1-y)\frac{\partial^2 z}{\partial y^2} - xy\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} + [-(\mu+\sigma) + (\mu+\omega)y]\frac{\partial z}{\partial y} + \mu x\frac{\partial z}{\partial x} - \mu(\omega+1)z = 0$$

$$(\omega = \lambda + \mu + \tau + 1),$$

où l'on a posé

$$z(x,y) = \mathrm{D}^{(-\lambda-\mu-2)}_{x^{-\lambda-1},\, y^{-\mu-1}} u(x,y).$$

Par un choix convenable des paramètres, ces équations en z s'identifient avec le système rencontré par M. Appell dans l'étude de la fonction hyper-

(1) Pour leur définition et leurs principales propriétés, voir un Mémoire de M. P. Montel, *Sur les polynomes d'approximation* (*Bull. Soc. math.*, t. 46, p. 172).

géométrique de deux variables F_2. Ce résultat s'explique par le fait que

$$F_2(\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', x, y) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma')}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\alpha')} x^{1-\gamma} y^{1-\gamma'} D^{(\alpha-\gamma+\alpha'-\gamma')}_{x^{\alpha-\gamma} y^{\alpha'-\gamma'}} [x^{\alpha-1} y^{\alpha'-1}(1-x-y)^{-\beta}],$$

comme on s'en assure en partant de son expression sous forme d'une intégrale double.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'étude macrographique de la propagation du refroidissement à l'intérieur d'un lingot d'acier à partir de sa solidification.* Note (¹) de MM. **Descolas** et **Prétet**, présentée par M. G. Charpy.

Les essais macrographiques ordinaires (attaque au réactif cuprique ou à l'acide sulfurique dilué) font ressortir la succession des diverses zones structurales qui prennent naissance pendant la solidification de l'acier coulé en lingotière métallique ou en moule de sable. Par la comparaison de l'importance relative de ces différentes zones, ils sont susceptibles de permettre l'appréciation des écarts qui peuvent exister, d'un lingot à l'autre de même type, dans la vitesse moyenne du refroidissement du métal liquide; mais, ils ne renseignent pas sur la progression du refroidissement à l'intérieur du lingot, dont la connaissance est indispensable pour l'étude du tracé le plus convenable à adopter pour la lingotière et la masselotte. Nous donnons, dans la présente Note, une méthode d'attaque qui a précisément pour but de combler cette lacune, car elle donne, dans la section du lingot brut de coulée, le tracé de lignes orthogonales aux surfaces de solidification du métal.

Lorsqu'on attaque légèrement à l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$ la surface soigneusement rabotée ou polie d'un échantillon d'acier qui a été porté au préalable à une température supérieure à ses points de transformation, puis refroidi à la température ordinaire, on constate qu'un lavage à l'eau laisse apparaître des taches brillantes d'aspect nacré dont la superficie croît avec la température du recuit et avec la lenteur du refroidissement; lorsque la température maxima atteinte se rapproche de la température de fusion, la fluidité augmentant, les taches sont nettement dirigées, et, lorsqu'on examine une surface suffisante, elles apparaissent comme groupées en lignes qui sont, de toute évidence, normales aux surfaces isothermes réparties dans le métal au début du refroidissement (*fig.* 1).

(¹) Séance du 19 avril 1920.

Un recuit à température légèrement supérieure aux points de transformation du métal, en normalisant le grain, empêche de retrouver ces alignements après nouvelle attaque. Il est donc impossible de les mettre en

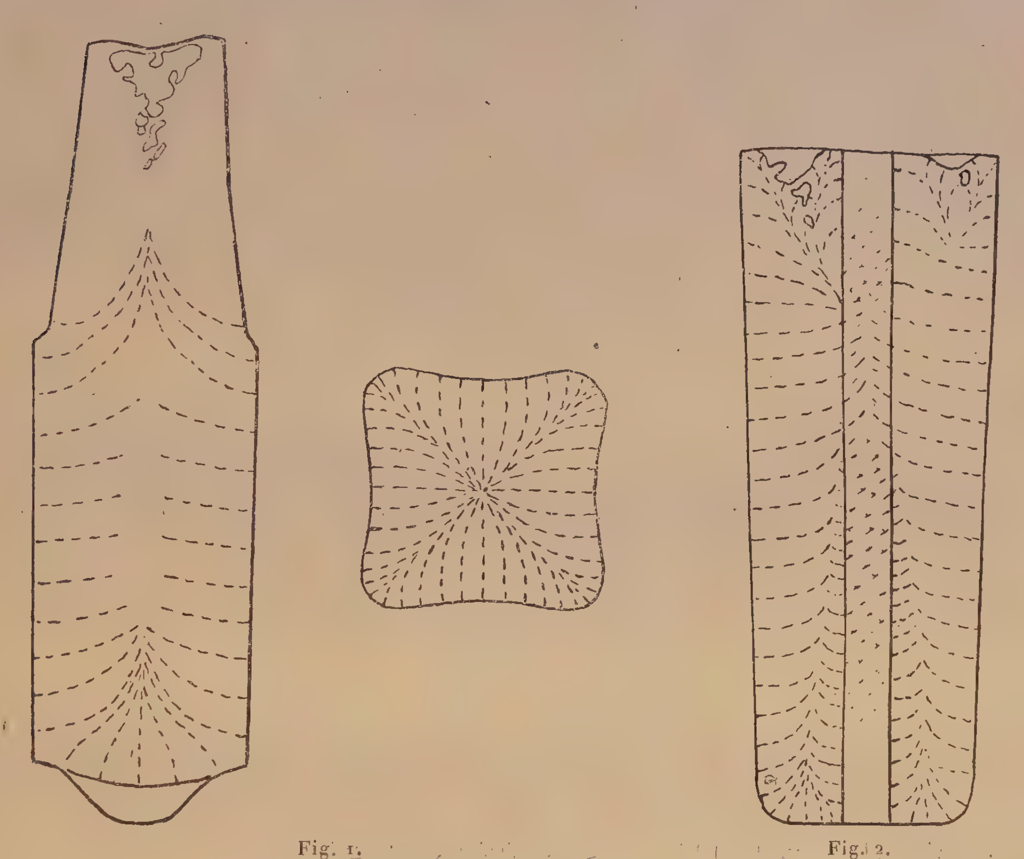


Fig. 1. — Sections longitudinale et transversale d'un lingot à masselotte attaquées à l'acide sulfurique étendu. Le pointillé figure le tracé des lignes orthogonales aux surfaces de refroidissement révélées par l'attaque.

Fig. 2. — Section longitudinale, attaquée à l'acide sulfurique étendu, d'un petit lingot d'acier doux coulé en lingotière métallique autour d'une barre en acier extra-doux.

évidence dans les pièces de forge qui ont subi le traitement normal (recuit suivi ou non de trempe et revenu). Mais on peut les faire réapparaître dans ces pièces en les portant à une température élevée (plus de 1400°) et en les laissant refroidir normalement.

La visibilité de ces taches dépend de la nature du métal, elle est meilleure pour l'acier extra-doux que pour l'acier dur. Leur nature explique qu'il en soit ainsi; les grains de l'acier, coupés par le plan de la section à

examiner, donnent après attaque des taches brillantes visibles, sous une incidence convenable, par réflexion de la lumière. L'emplacement des taches varie donc, sur une même surface, suivant l'angle sous lequel on l'examine, mais, l'orientation des grains ne changeant pas, le tracé d'ensemble reste le même, celui de lignes continues de direction bien déterminée. Les taches brillantes correspondent toujours à la présence de ferrite.

Nous pouvons citer, à l'appui de ces dires, les résultats fournis par l'examen d'un lingot obtenu en coulant de l'acier doux dans un moule métallique suivant l'axe duquel on avait disposé au préalable une tige cylindrique d'acier extra-doux de diamètre tel qu'elle ne soit portée à la température de fusion en aucun point (*fig.* 2) :

1° Entre les parois de la lingotière et la tige centrale, les lignes orthogonales aux surfaces isothermes montrent en particulier que le refroidissement de l'acier liquide s'est propagé, au bas et au haut du lingot, à la fois à partir de la lingotière et à partir de l'âme centrale, l'effet du refroidissement au contact de cette dernière s'annulant au contraire dans la zone du lingot où l'équilibre thermique entre la barre centrale et le métal voisin s'est établi à une température supérieure à celle de formation des grains.

2° A l'intérieur de cette tige elle-même, on voit les grains brillants croître régulièrement en grosseur à partir des régions les plus froides (extrémités) vers les régions les plus chaudes, pour finir, dans la région portée au voisinage immédiat de la température de fusion, par s'orienter normalement aux surfaces de refroidissement du lingot entier.

Il nous a été donné également d'examiner un échantillon d'acier doux introduit accidentellement dans un gros lingot au moment de la coulée et qui s'est trouvé emprisonné dans la région centrale du lingot après avoir été porté à une température très voisine de la fusion; après attaque, la section de cet échantillon présentait le tracé de lignes nacrées qui étaient rigoureusement dans le prolongement de celles de la masse du lingot qui l'entourait.

Nous signalons enfin que l'attaque à l'acide picrique donne un dessin analogue à celui fourni par l'attaque à l'acide sulfurique, mais moins net. Dans le cas de lingots de fonte, la visibilité des lignes nacrées est parfois possible après simple rupture à froid, sans qu'il soit nécessaire de recourir à un polissage suivi d'attaque.

Nous ajouterons qu'une application de cette méthode de recherche nous

a permis de préciser le mécanisme du fonctionnement de la masselotte et d'en tirer des conclusions particulièrement importantes pour la fabrication des pièces de forge en général.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'intégration de l'équation de Laplace entre deux sphères nonconcentriques*. Note de M. **D. Hondros**, présentée par M. Lippmann.

Les coordonnées. — On sait [1] qu'en mettant

$$r + iz = b\,\frac{1 - e^{\lambda + i\omega}}{1 + e^{\lambda + i\omega}},$$

les courbes $\lambda = \text{const.}$ ($\lambda = -\infty, \ldots, 0, \ldots + \infty$) représentent dans le plan r, z des circonférences de cercle, qui entourent un des points $r = \pm b$, $z = 0$ et qui se réduisent à ces points pour $\lambda = \pm\infty$.

De même, les courbes $\omega = \text{const.}$ $\left(\omega = -\frac{\pi}{2}, \ldots, 0, \ldots + \frac{\pi}{2}\right)$ représentent des arcs de cercle orthogonaux aux circonférences $\lambda = \text{const.}$ et aboutissant aux mêmes points $r = \pm b$, $z = 0$, et qui couvrent tout le demi-plan $z \leqq 0$.

Pour $\omega = -\frac{\pi}{2}$, l'arc se réduit à la partie de l'axe des r, qui se trouve entre les deux points $r = \pm b$, $z = 0$; pour $\omega = +\frac{\pi}{2}$, nous avons les deux parties de l'axe des r extérieur à ces deux points.

L'élément d'arc est donné par la relation

$$(1)\qquad ds^2 = dr^2 + dz^2 = \frac{4b^2 e^{2\lambda}}{(1 + 2e^{\lambda}\cos\omega + e^{2\lambda})^2}\left\{ d\lambda^2 + d\omega^2 \right\}.$$

Nous notons encore la valeur de z dans le demi-plan considéré

$$(2)\qquad -z = \frac{2be^{\lambda}\sin\omega}{1 + 2e^{\lambda}\cos\omega + e^{2\lambda}}.$$

En faisant tourner le demi-plan autour de l'axe des r et en désignant par φ l'angle qu'il forme avec la position initiale, on obtient un système de coordonnées curvilignes orthogonales :

$$\lambda = -\infty \ldots 0 \ldots + \infty, \qquad \omega = -\frac{\pi}{2} \ldots 0 \ldots + \frac{\pi}{2}, \qquad \varphi = 0 \ldots 2\pi.$$

---

[1] Riemann, *Ges. math. W. Leipzig*, 1892, p. 443.

Les surfaces $\lambda = \text{const.}$ sont des sphères non concentriques entourant un des points $r = \pm b$, $z = 0$, et qui se réduisent à ces deux points pour $\lambda = \pm\infty$. La surface $\lambda = 0$ représente le plan $r = 0$.

Transformation de l'équation $\Delta\Phi = 0$. — On a, dans les coordonnées r, z, φ :

$$\Delta\Phi = \frac{1}{z}\,\frac{\partial z\,\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}}{\partial z} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{z^2}\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}$$

ou

$$\sqrt{-z}\,\Delta\Phi = \frac{\partial^2\sqrt{-z}\,\Phi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2\sqrt{-z}\,\Phi}{\partial z^2} + \frac{1}{z^2}\,\frac{\partial^2\sqrt{-z}\,\Phi}{\partial\varphi^2} + \frac{\sqrt{-z}\,\Phi}{4z^2}.$$

En mettant

$$\sqrt{-z}\,\Phi = \psi,$$

l'équation $\Delta\Phi = 0$ devient

$$z^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}\right) + \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{\psi}{4} = 0.$$

Nous transformons cette équation pour passer aux coordonnées λ, ω, φ en faisant usage des relations (1), (2) et nous obtenons

$$\sin^2\omega\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\lambda^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial\omega^2}\right) + \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{\psi}{4} = 0.$$

Nous essayons d'intégrer cette équation en mettant

$$\psi = e^{m\lambda + in\varphi}\,Y,$$

où Y est fonction de ω seulement, et nous trouvons, pour Y, l'équation différentielle

$$\sin^2\omega\,\frac{d^2Y}{d\omega^2} + \left(m^2\sin^2\omega - n^2 + \frac{1}{4}\right)Y = 0,$$

qui, en mettant $\sin\omega = x$, est transformée en la suivante

$$(1 - x^2)\,\frac{d^2Y}{d\log x^2} - \frac{dY}{d\log x} - \left(n^2 - \frac{1}{4} - m^2x^2\right)Y = 0$$

ou, en mettant encore $x^2 = \varepsilon$,

$$4(1 - \varepsilon)\,\frac{d^2Y}{d\log\varepsilon^2} - 2\,\frac{dY}{d\log\varepsilon} - \left(n^2 - \frac{1}{4} - m^2\varepsilon\right)Y = 0.$$

Réduction à l'équation hypergéométrique. — On peut réduire l'équation ci-dessus à l'équation hypergéométrique en mettant

$$Y = \varepsilon^{\frac{\nu}{2}}E; \qquad \nu = n + \frac{1}{2}.$$

On a alors

$$(1-\varepsilon)\frac{d^2 E}{d\log\varepsilon^2}+\left(\nu-\frac{1}{2}-\nu\varepsilon\right)\frac{dE}{d\log\varepsilon}+\frac{m^2-\nu^2}{4}\varepsilon E=0,$$

et cette équation devient identique à l'équation hypergéométrique normale

$$(1-\varepsilon)\frac{d^2 E}{d\log\varepsilon^2}+[\gamma-1-(\alpha+\beta)\varepsilon]\frac{dE}{d\log\varepsilon}-\alpha\beta\varepsilon E=0,$$

si l'on met

$$2\alpha=n+m+\frac{1}{2},\qquad 2\beta=n-m+\frac{1}{2},\qquad \gamma=n+1.$$

La solution de l'équation $\Delta\Phi=0$ est donc, dans les coordonnées λ, ω, φ,

$$\Phi=A\begin{pmatrix}\sin\\ \cos\end{pmatrix}n\varphi\, e^{m\lambda}(e^{\lambda}+2\cos\omega+e^{-\lambda})^{\frac{1}{2}}\sin^n\omega\, E(\sin^2\omega)$$

ou bien

$$\Phi=A\begin{pmatrix}\sin\\ \cos\end{pmatrix}n\varphi\begin{pmatrix}\sin hm\lambda\\ \cos hm\lambda\end{pmatrix}(e^{\lambda}+2\cos\omega+e^{-\lambda})\sin^n\omega\, E(\sin^2\omega),$$

où E est une intégrale de l'équation différentielle hypergéométrique et A une constante arbitraire.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les propriétés des écrans renforçateurs vis-à-vis des spectres de rayons X et sur un dédoublement de la ligne bêta du spectre K du tungstène.* Note de M. **Maurice de Broglie**, présentée par M. E. Bouty.

I. Les écrans renforçateurs employés en Radiographie agissent par l'intermédiaire de deux groupes de radiations émis sous l'influence des rayons X qu'ils reçoivent ; le premier groupe comprend les rayons secondaires (rayons X secondaires et rayons bêta secondaires) excités dans la couche active de l'écran ; c'est là un phénomène *atomique*, qui ne dépend que des éléments présents dans l'écran et non de leur état physique ou chimique.

Le second groupe comprend les radiations lumineuses, qui permettent la radioscopie et qui agissent sur les plaques photographiques, en raison de la proportion de lumière violette ou bleue qu'elles contiennent ; ce phénomène, comme en général les phénomènes de phosphorescence, est sous la dépendance de nombreux facteurs, état chimique et cristallin, impuretés jouant un rôle considérable, etc. ; ce n'est aucunement un phénomène atomique.

Les deux groupes contribuent au renforcement ; mais l'effet du second est, en général, tout à fait prédominant. Ils tirent leur origine de l'énergie

empruntée aux rayons X incidents, or on sait que l'absorption des rayons X est, pour la plus grande part, un phénomène atomique sélectif, prenant place dans des bandes d'absorption [1] bien connues; que va-t-il arriver si l'on enregistre un spectre continu de rayons X sur une plaque munie d'un écran renforçateur? Prenons le cas d'une pellicule photographique adossée à l'écran, couche contre couche, de façon que les rayons traversent d'abord l'émulsion de bromure d'argent.

Si l'écran est constitué par une simple feuille de métal, une feuille d'étain par exemple, sans fluorescence lumineuse et n'émettant que des rayons secondaires du premier groupe, on enregistre un renforcement faible, mais net, qui fait apparaître une couche d'argent réduit marquant en noir la bande d'absorption de l'étain; ce n'est du reste pas autrement que se produisent les bandes de l'argent et du brome dans les photographies de spectres.

Wagner a fait l'expérience avec l'étain, j'ai eu l'occasion de constater plusieurs fois les effets de ce genre; Hodgson, sans étudier de spectre, a également noté le renforcement général dû à une feuille de platine ou d'or. La bande ainsi enregistrée est la bande K; si le phénomène n'était pas si faible, on obtiendrait aussi les bandes L.

Mais, nous venons de le dire, ce n'est là que la partie la plus faible du renforcement, négligeable devant l'effet de la fluorescence lumineuse des écrans. Comment se comporte l'efficacité d'un écran fluorescent au tungstate de calcium ou de cadmium, par exemple, en fonction de la longueur d'onde?

J'ai fait quelques recherches sur ce point et j'ai abouti aux résultats suivants :

a. L'effet de renforcement augmente très vite avec la pénétration des rayons; à peine perceptible pour la partie moyenne des rayons L du tungstène ($\lambda = 1,25$ Ångström), il devient assez net vers 1 Ångström, et croît ensuite très rapidement sans discontinuité brusque jusqu'à la bande du tungstène ($\lambda = 0,179$ Ångström) où se produit un accroissement subit et très considérable du pouvoir renforçateur; on le voit très bien avec un tube à anticathode de platine; *l'excitation lumineuse de l'écran est donc elle-même sous la dépendance de la bande d'absorption du métal lourd (tungstène dans le tungstate de calcium) que l'écran contient*. Ceci est à rapprocher

---

[1] Barkla, de Broglie, Wagner, etc.

du fait observé par Hodgson, en étudiant le spectre de la lumière de fluorescence, que ce spectre paraît se modifier quand les rayons X proviennent d'un tube à potentiel élevé.

b. Avec l'écran au tungstate de cadmium, on n'aperçoit pas de renforcement sélectif dû au cadmium.

c. Il résulte de l'exagération du renforcement pour les courtes longueurs d'onde, que, dans un spectre recueilli avec écran renforçateur, l'influence des spectres d'ordre supérieur qui se superposent en un point de la plaque est elle-même très exagérée au point de masquer le spectre du premier ordre dès que la longueur d'onde devient un peu notable. Pour étudier correctement le renforcement en un point d'un spectre, il faut éviter les fonds continus d'ordre supérieur, en opérant à basse tension ou en employant des rayons secondaires.

d. On peut voir également que l'action de l'écran renforçateur tend à masquer les bandes sélectives du brome et de l'argent de l'émulsion, cela pour plusieurs raisons simples que je ne développe pas ici.

II. On sait que la série K des raies du tungstène renferme quatre raies désignées fréquemment par α_2, α_1, β_1 et β_2 dans l'ordre des longueurs d'onde décroissantes.

J'ai pu obtenir un spectre K avec une grande dispersion et un pouvoir séparateur élevé, tels par exemple que, dans le second ordre, l'écart des raies α_1 et α_2 se mesure, sur le cliché obtenu directement, par une longueur de plus de 5^{mm} (distance de l'axe du cristal au plan de la plaque 1425^{mm}).

Dans ces conditions, la ligne β_1 ($\lambda = 0,1844$ Angström) se dédouble très nettement en deux composantes écartées de $0^{mm},75$, celle de plus grande longueur d'onde étant la plus faible; c'est un fait que la théorie de Sommerfeld pouvait faire prévoir; Siegbahn l'avait observé [1] pour quelques éléments voisins du nombre atomique 25 (fer, nickel, manganèse); on voit que le phénomène se retrouve pour le tungstène pour lequel le nombre atomique atteint 74.

L'écart des deux composantes, intéressant à rapprocher des prévisions théoriques, donne (avec une précision de l'ordre de 10 pour cent)

$$\Delta\lambda = 0,0007 \text{ Angström.}$$

Il est peu probable que cette raie puisse provenir d'une impureté, car ce

---

(1) *Phil. Mag.*, juin 1919.

ne pourrait guère être que le platine, dont le spectre L du tube considéré ne présente aucune trace.

III. A propos d'une remarque qui termine ma Note du 24 novembre 1919, je tiens à dire qu'un dispositif ayant un but analogue (éviter le voile diffus) a été décrit, pendant la guerre, par M. Wagner.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactions réversibles de l'eau sur le tungstène et les oxydes du tungstène.* Note [1] de M. **Georges Chaudron**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Regnault [2], puis Riche [3] ont montré, en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du tungstène chauffé au rouge, que ce métal était oxydé. En prolongeant suffisamment la durée de leurs expériences, ils obtenaient de l'anhydride tungstique TuO^3.

En vase clos, la réaction est limitée par la réduction de l'oxyde formé; il existe en outre, avant d'arriver au terme ultime de l'oxydation du tungstène TuO^3, une série d'équilibres admettant comme phases solides les oxydes intermédiaires.

Nous avons étudié ces différents systèmes en mesurant, par une méthode déjà indiquée [4], la constante $K = \frac{pH^2O}{pH^2}$, à différentes températures comprises entre 600° et 1100°.

Un poids connu d'anhydride tungstique TuO^3 est placé dans l'appareil de mesure et nous introduisons successivement des volumes connus d'hydrogène; après chaque réduction, l'équilibre étant obtenu, nous mesurons les valeurs de $K = \frac{pH^2O}{pH^2}$ à différentes températures; le volume d'hydrogène nous donne la composition du mélange des deux phases solides définissant le système étudié.

Le Tableau suivant résume nos mesures.

Nous partions de 1^g de TuO^3, la réduction complète exige

$$6 \times \frac{22400}{464} = 6 \times 48^{cm^3} \text{ d'hydrogène,}$$

---

(1) Séance du 26 avril 1920.

(2) *Ann. Ch. et Ph.*, 2e série, t. 62, 1836, p. 352.

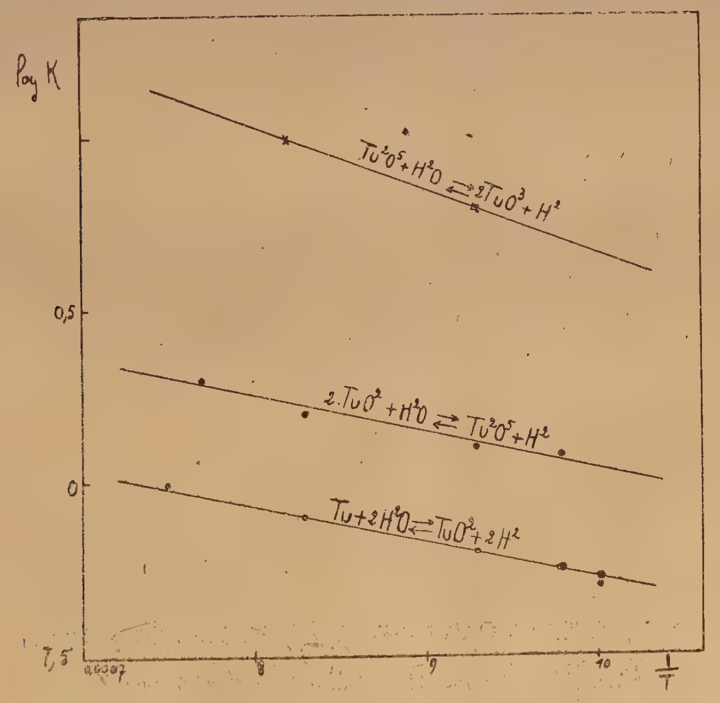
(3) *Ann. Ch. et Ph.*, 3e série, t. 50, 1857, p. 2.

(4) *Comptes rendus*, t. 159, 1914, p. 237.

nous posons

$$1V = 48^{cm^3} \text{ d'hydrogène.}$$

Volumes de H^2 introduits dans l'appareil.	Composition du mélange des deux oxydes.	Valeurs de $K = \frac{pH^2O}{pH^2}$ aux températures indiquées. 700°.	750°.	800°.	900°.	925°.	1020°.	1030°.
O	Tu^2O^6							
$\frac{V}{5}$		»	»	8	12	»	»	»
$\frac{V}{2}$		»	»	»	10	»	»	»
$\frac{4V}{5}$		»	»	6	»	»	»	»
1 V	Tu^2O^5							
$1 + \frac{V}{5}$		»	1;2	1,3	»	1,6	2,8	»
$1V + \frac{4V}{5}$		»	»	1,32	»	1,54	»	»
2 V	Tu^2O^4							
3 V		»	»	0,62	»	»	»	»
4 V		»	»	»	0,76	»	»	»
5 V		»	»	0,61	»	»	»	»
6 V	Tu^2	0,52	0,56	0,63	0,78	»	»	1



Toutes ces valeurs de K ne sont pas obtenues avec la même précision; pH^2O avait pour valeur moyenne 12^{mm}, il en résulte que les tensions d'hydrogène du premier système varient entre 1^{mm} et 2^{mm}, ce qui est de l'ordre des erreurs d'expérience.

Si nous portons en abscisses les différentes valeurs de $\frac{1}{T}$ et en ordonnées les $\log K$ correspondants, nous obtenons trois droites sensiblement parallèles; nous pouvons calculer les chaleurs de réaction à la température de 850° par exemple, soit L_{850} cette chaleur de réaction exprimée en grandes calories; en prenant les logarithmes vulgaires de K_1 et K_2, on a :

$$L = -4,6\frac{(\log K_1 - \log K_2)T_1T_2}{T_1 - T_2};$$

on obtient, pour la première réaction réversible :

$$Tu + 2H^2O \rightleftharpoons TuO^2 + 2H^2 + L_{850} \qquad (L_{850} = 4,4 \times 2);$$

pour la seconde :

$$2TuO^2 + H^2O \rightleftharpoons Tu^2O^5 + H^2 + L_{850} \qquad (L_{850} = 4).$$

CHIMIE. — *Sur le rhodium colloïdal.* Note [1] de MM. C. **Zenghelis** et B. **Papaconstantinou**, présentée par M. Georges Lemoine.

On a remarqué que le rhodium finement divisé a une activité catalytique assez considérable, mais elle n'a été qu'insuffisamment étudiée. Il nous a donc paru intéressant de le préparer sous la forme colloïdale pouvant donner des solutions assez concentrées pour étudier son action catalytique.

Comme le rhodium ne se laisse attaquer que très peu par les acides ou l'eau régale à l'état métallique compacte, nous l'avons d'abord, d'après Deville, allié au zinc. L'alliage ainsi obtenu fut attaqué par l'acide chlorhydrique pour éliminer le zinc non allié, et ensuite par l'eau régale. Après avoir éliminé les acides par évaporation, le rhodium fut précipité par l'acide formique dans une solution de formiate de soude.

Ayant ainsi obtenu le rhodium métallique, nous l'avons mélangé avec une quantité proportionnée de chlorure de sodium dans un courant de chlore, lui ayant ainsi donné la forme soluble du sel $Na^6Rh^2Cl^{12}$.

A la solution légèrement alcaline, nous avons ajouté une solution de soude protalbinique et nous avons ensuite fait réagir différents réducteurs, tels que le sulfate d'hydrazine avec de la soude caustique, l'hydrazine hydratée, l'hydrogène gazeux, l'hydrogène préparé par l'amalgame de sodium et l'aldéhyde formique.

---

(1) Séance du 19 avril 1920.

Avec les quatre premiers procédés nous n'avons obtenu que du rhodium en poudre ou à l'état colloïdal très dilué. C'est l'aldéhyde formique qui nous a donné des résultats tout à fait satisfaisants.

La réduction par l'hydrogène gazeux se fait très lentement et graduellement; la couleur rosée se change d'abord en jaune, lequel brunit peu à peu et devient à la fin noire. Castoro [1] rapporte qu'en se servant de l'alcool allylique ou de l'acroléine, il a obtenu une solution jaune ou jaune verdâtre jusqu'au jaune brun. D'après la réduction précitée par l'hydrogène gazeux, nous pensons que ce produit provient d'une réduction incomplète sous la forme de sous-oxyde colloïdal.

Avec l'amalgame de sodium la réduction se fait assez vite et régulièrement, mais comme il se forme en même temps de l'amalgame de rhodium, nous avons préféré la réduction faite avec l'aldéhyde formique. Elle se fait à la température de 40° en solution légèrement alcaline. On obtient ainsi assez vite le rhodium en solution colloïdale claire. Après l'épuration par une dialyse prolongée et dessiccation à vide, on obtient des lamelles noir d'ébène très brillantes. Ce corps est très stable. Les solutions sont restées inaltérables pendant presque deux ans. Les cristaux contenaient 33 pour 100 de rhodium.

Quantité d'hydrogène absorbé. — La détermination fut soigneusement exécutée avec la burette de Winkler communiquant avec un vase d'absorption, dans lequel se trouvaient 10^{cm^3} de la solution de rhodium.

Cette solution dont nous nous sommes servis contenait dans les deux premières déterminations $0^g,01$ de rhodium, dans les deux dernières $0^g,065$; l'absorption a duré 24 heures.

Après la réduction à 0° et 760^{mm} et la soustraction des quantités d'hydrogène nécessaires à la combinaison avec l'oxygène dissous dans l'eau et dans le colloïde et celle de l'hydrogène dissous dans la solution, nous avons obtenu des quantités qui, relativement au volume de rhodium contenu, présentent des volumes 2509, 2960, 2510, 2728 fois plus grands. Il s'ensuit que le rhodium colloïdal possède, avec le palladium colloïdal, la plus grande capacité d'absorption pour l'hydrogène.

Quantité d'oxyde de carbone absorbé. — Nous l'avons déterminée avec le même appareil, dans les mêmes conditions et après les mêmes corrections.

---

(1) *Central-Blatt.*, t. 2, 1904, p. 938.

La solution colloïdale (8^{cm^3}) contenait $0^g,0029$ de rhodium métallique. A la température du laboratoire (12°-14°), le rhodium absorba en 24 heures une quantité d'oxyde correspondant à 346 fois son volume. Une autre détermination, faite à la température de 60°, nous donna un volume plus que cinq fois plus grand, soit 1820; ce qui démontre que l'oxyde de carbone absorbé se trouve très probablement chimiquement combiné avec le rhodium.

Action catalytique de la solution colloïdale pour la synthèse de l'ammoniac. — L'un de nous [1] a effectué la synthèse de l'ammoniac, à partir de ses éléments, par l'intervention de différentes solutions colloïdales des métaux (Pt, Pd, Au, Ag, Cu, etc.).

Nous avons opéré dans les mêmes conditions en faisant passer un mélange de 3^{vol} d'hydrogène et 1^{vol} d'azote dans 5^{cm^3} d'une solution faiblement alcaline de rhodium à 0,1 pour 100. Résultats obtenus :

Quantité de rhodium contenu : $0^g,0017$.

Durée de la réaction.	Volume du mélange qui a passé.	Température.	Ammoniac produit.
	cm³	°	cm³
90 minutes	2100	90	0,8 $\frac{N}{100}$
60 »	1500	90	0,8 »
240 »	4400	90	3,2 »
9 heures	8200	46	1,3 »

La quantité d'ammoniac produit paraît minime; pourtant, il faut considérer que la quantité de rhodium contenu est minime relativement aux essais précédents, faits avec le platine et le palladium colloïdal [2], et que la solution était faiblement alcaline, tandis que, avec les autres métaux, on n'avait eu des résultats satisfaisants qu'en prenant une solution acide.

Comme notre rhodium colloïdal tombe sous forme de poudre aussitôt que la solution devient acide, nous avons essayé de préparer une solution acide en ajoutant de l'acide tartrique très dilué avec du tartrate de potasse.

De cette façon, nous sommes parvenus à conserver la solution, durant la réaction, à l'état colloïdal. Nous avons eu les résultats suivants :

---

(1) Zenghelis, *Sur la synthèse de l'ammoniac* (*Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 914).

(2) Zenghelis, *loc. cit.*

Quantité de rhodium contenu : 5^{cm^3}, contenant 0,585 pour 100 de rhodium m.

Acide tartrique ajouté.	Tartrate de potasse ajouté.	Durée de la réaction.	Température.	Volume du mélange passé.	Ammoniac produit.
cm³ $\frac{N}{100}$	cm³ $\frac{N}{100}$	min	°	lit	cm³ $\frac{N}{100}$
2	1	90	90	2	7,6
1 »	1 »	60	90	2,3	12,3 »
1 »	1 »	90	90	3	16,64 »

Les résultats ci-dessus ont été obtenus en faisant la correction due à la quantité minime d'ammoniac, produite par l'acide *protalbinique* seul, sans le rhodium, correction qui s'élève à peine à $0^{cm^3},2\ \frac{N}{100}$. Cet ammoniac ne provient pas, comme il résulte de mes expériences précédentes faites avec les autres métaux, de la décomposition de l'acide protalbinique, mais de son action catalytique.

CHIMIE. — *Sur l'action des sulfates neutres de méthyle et d'éthyle sur les phosphates alcalins en solution aqueuse.* Note de M. **Octave Bailly**, présentée par M. Ch. Moureu.

I. J'ai montré, dans une Note récente [1], que de même que les phénols sodés réagissent sur les iodures alcooliques pour engendrer les éthers oxydes mixtes alcoylphénoliques, le phosphate neutre de sodium réagit sur les mêmes corps pour donner naissance aux monoéthers orthophosphoriques :

$$PO(ONa)^3 + ICH^3 = PO(O.Na)^2O.CH^3 + NaI.$$

La mise en œuvre de cette réaction conduit même dans le cas des iodures de méthyle et d'éthyle à des rendements très supérieurs à ceux fournis par les trois méthodes de préparation des monoéthers orthophosphoriques antérieurement connues : éthérification directe de l'alcool par l'acide orthophosphorique [méthode de Pelouze [2]], action de l'alcool sur l'oxychlorure de phosphore [méthode de Schiff [3]] et action de l'alcool

(1) O. Bailly, *Comptes rendus*, t. 168, 1919, p. 560.
(2) Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. 52, 1833, p. 37.
(3) H. Schiff, *Ann. der Ch. und Ph.*, t. 102, 1857, p. 334.

sur l'anhydride phosphorique [méthode de Cavalier ([1])] :

$$PO(OH)^3 + C^2H^5.OH = PO(OH)^2O.C^2H^5 + H^2O,$$
$$POCl^3 + 3CH^3.OH = PO(OH)^2O.CH^3 + 2CH^3Cl + HCl,$$
$$P^2O^5 + 3CH^3.OH = PO(OH)^2O.CH^3 + PO(OH)(O.CH^3)^2.$$

Or, il est bien connu que s'il s'agit de préparer les éthers méthyliques ou éthyliques des phénols, on peut, dans la réaction dont il est fait mention ci-dessus, remplacer avantageusement l'iodure alcoolique par l'éther sulfurique neutre correspondant ([2]). La question se posait donc de voir si cette particularité s'appliquait également à la préparation des monoéthers orthophosphoriques. De plus, l'action alcoylante des sulfates neutres de méthyle et d'éthyle étudiée sur un grand nombre de sels alcalins en solution aqueuse : sels alcalins des acides organiques ([3]), nitrites alcalins ([4]), cyanures alcalins ([5]), iodures, bromures et chlorures alcalins ([6]), sulfures et polysulfures alcalins ([7]), etc., n'a fait, jusqu'à ce jour, l'objet d'aucun travail concernant les phosphates alcalins. Il y avait donc là, en outre, une lacune à combler.

II. L'action, molécule à molécule, du sulfate neutre de méthyle sur le phosphate trisodique a été étudiée sur une solution aqueuse demi-normale de ce sel (une demi-molécule-gramme de sel par litre). Dans ces conditions, et si l'on a soin d'agiter fréquemment le mélange, la réaction a lieu à froid et elle demande quelques minutes à s'effectuer. L'analyse de la liqueur montre qu'il s'est formé, pour une molécule-gramme de phosphate neutre de sodium ou de sulfate de méthyle mise en œuvre :

0,778 mol-gr de méthylphosphate neutre de sodium,
0,062 mol-gr de diméthylphosphate de sodium,

et que le reste du sulfate de méthyle utilisé, soit 9,8 pour 100 de la quantité employée, a été transformé par hydrolyse en méthylsulfate de sodium. La liqueur ne contient pas trace de sulfate de sodium.

([1]) J. Cavalier, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. 18, 1899, p. 449.
([2]) F. Ulmann, P. Wenner, *D. ch. G.*, t. 33, 1899, p. 2476.
([3]) A. Werner et Seybold, *D. ch. G.*, t. 37, 1904, p. 3658.
([4]) F. Kaufler et C. Pomeranz, *Mon. f. Ch.*, t. 22, 1901, p. 492.
([5]) Auger, *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 1287.
([6]) R.-F. Weinland et K. Schmid, *D. ch. G.*, t. 38, 1905, p. 2327; Ch. Boulin et L. J. Simon, *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 595.
([7]) W. Strecker, *D. ch. G.*, t. 41, 1908, p. 1105.

Les réactions qui donnent naissance au mono et au diéther méthylphosphorique sont, par suite, les suivantes :

$$O{=}P\begin{cases}ONa\\ ONa\\ ONa\end{cases} + SO^4(CH^3)^2 = O{=}P\begin{cases}ONa\\ ONa\\ OCH^3\end{cases} + SO^4\begin{cases}CH^3\\ Na\end{cases}$$

$$O{=}P\begin{cases}ONa\\ ONa\\ ONa\end{cases} + 2SO^4(CH^3)^2 = O{=}P\begin{cases}ONa\\ OCH^3\\ OCH^3\end{cases} + 2SO^4\begin{cases}CH^3\\ Na\end{cases}.$$

L'extraction du monoéther s'effectue facilement à l'état de sel neutre de baryum avec un rendement voisin de 70 pour 100, alors que l'emploi de l'iodure de méthyle conduit à un rendement de 62,5 pour 100 seulement [1]. Le sel obtenu répond à la formule $PO(O\ddot{Ba}O)(OCH^3) + H^2O$ et ses caractères sont identiques à ceux du sel de baryum antérieurement préparé à partir de la liqueur de réaction de ICH^3 sur PO^4Na^3.

III. Le méthylsulfate de sodium formé dans la réaction ci-dessus ne réagit pas, en solution aqueuse, même à l'autoclave, sur le phosphate neutre de sodium, contrairement à ce qui a lieu avec les phénates alcalins [2].

IV. L'action du sulfate neutre d'éthyle sur le phosphate trisodique conduit aussi à un mélange de mono et de diéther éthylphosphorique. Toutefois la réaction est plus difficile qu'avec le sulfate de méthyle et les rendements obtenus sont moins bons. En opérant avec une solution demi-normale de phosphate trisodique, il convient de chauffer à 50° et la réaction demande alors plusieurs heures à s'effectuer au lieu de quelques minutes seulement. L'analyse de la liqueur résultante montre qu'il s'est formé, pour une molécule-gramme de phosphate neutre de sodium ou de sulfate d'éthyle mise en œuvre :

0,455 mol-gr d'éthylphosphate neutre de sodium,
0,085 mol-gr de diéthylphosphate de sodium,

tandis que le reste du sulfate d'éthyle, soit 37,5 pour 100 de la quantité utilisée a été transformé par hydrolyse en sulfovinate de sodium.

L'extraction du monoéther s'effectue facilement à l'état de sel neutre de calcium $PO(OCaO)(OC^2H^5) + 2H^2O$ avec un rendement voisin de 37 pour 100, inférieur cette fois, au rendement obtenu à partir de l'iodure d'éthyle, soit 42,5 pour 100.

---

(1) O. Bailly, *loc. cit.*

(2) Graebe, *Ann. der Ch.*, t. 340, 1905, p. 207.

V. Les sulfates de méthyle et d'éthyle réagissent aussi sur le phosphate monoacide de sodium PO^4Na^2H en solution aqueuse. La réaction s'effectue facilement dans le cas du sulfate de méthyle. Elle a alors lieu à froid et elle demande à peine une demi-heure à s'accomplir si l'on opère avec une solution demi-normale de phosphate bisodique et si l'on a soin d'agiter constamment le mélange. L'analyse de la liqueur montre que pour une molécule gramme de phosphate monoacide de sodium ou de sulfate neutre de méthyle utilisée, il se forme, dans ces conditions :

0,569 mol.-gr. de méthylphosphate de sodium,
0,150 mol.-gr. de diméthylphosphate de sodium,

tandis que le reste du sulfate de méthyle employé, soit 33,1 pour 100, est transformé en acide méthylsulfurique.

VI. Contrairement au phosphate neutre et au phosphate monoacide de sodium, ni le phosphate biacide de sodium, ni l'acide phosphorique, ne réagissent, en solution aqueuse, sur les sulfates de méthyle et d'éthyle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition catalytique des acides gras par le carbone.* Note de MM. **J. B. Senderens** et **J. Aboulenc**, présentée par M. G. Lemoine.

L'action du carbone sur les alcools de la série grasse a été étudiée par M. G. Lemoine qui employait la braise de boulanger ([1]) et par l'un de nous au moyen du noir animal lavé et desséché ([2]). Nous nous sommes proposé de rechercher comment ce même noir se comportait vis-à-vis des acides gras.

Il importait tout d'abord d'apprécier la résistance de ces acides à l'action directe de la chaleur, qui n'avait été étudiée que dans le cas très spécial de l'acide acétique. Suivant Cahours ([3]), la vapeur de ce dernier acide accuserait à 440° un commencement de décomposition, tandis que d'après Berthelot ([4]) cette décomposition ne se produirait qu'au delà du rouge sombre.

([1]) G. Lemoine, *Comptes rendus*, t. 144, p. 357 et t. 146, p. 1360.
([2]) J-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. 144, p. 381.
([3]) Cahours, *Comptes rendus*, t. 19, p. 771 et t. 20, p. 51.
([4]) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. 33, p. 295 et t. 53, p. 187.

On aurait alors les deux réactions :

$$(a) \qquad CH^3.CO^2H = CO^2 + CH^4,$$
$$(b) \qquad 2\,CH^3.CO^2H = CO^2 + CH^3.CO.CH^3 + H^2O.$$

En opérant selon la technique adoptée dans nos expériences, nous avons fait couler goutte à goutte l'acide acétique par un tube capillaire dans un tube de verre vide chauffé, par l'intermédiaire d'une rigole garnie de sable fin, sur une grille à analyse, à des températures marquées par un thermomètre placé dans l'intérieur du tube. Nous avons pu ainsi atteindre la température de 460°, sans que le moindre dégagement gazeux indiquât la décomposition de l'acide acétique.

Les acides propionique, butyrique, isobutyrique, isovalérique, portés également à 460°, n'ont donné lieu à aucun dégagement de gaz.

Ces constatations une fois faites, nous avons introduit dans le tube de verre du noir animal du commerce en poudre, préalablement lavé à l'acide et ne laissant à la calcination qu'un très faible résidu de matières siliceuses. Sur ce noir, étalé dans toute la longueur du tube, nous avons fait passer, au moyen du dispositif décrit plus haut, les vapeurs des divers acides. Leur décomposition commence sensiblement aux mêmes températures (330°-340°) et fournit vers 360°-380° un dégagement régulier de gaz dont la composition centésimale est la suivante :

	Acide				
	acétique.	propionique.	butyrique.	isobutyrique.	isovalérique.
Gaz carbonique........	21,5	16,4	16,5	20,6	22,0
Carbures éthyléniques...	»	8,2	13,2	19,0	18,5
Oxyde de carbone......	34,5	40,8	38,5	32,0	31,5
Carbures forméniques...	22,2	24,4	23,8	23,2	23,8
Hydrogène............	21,8	10,2	8,0	5,2	4,2

Les liquides recueillis, formés en majeure partie d'acides ayant échappé à la décomposition, contenaient de l'eau en proportion notable et de faibles quantités de cétones et d'aldéhydes.

Il résulte de ces faits qu'avec le noir animal purifié comme avec la chaleur seule, les acides forméniques se trouvent décomposés d'après les équations (a) et (b) en CO^2, carbures forméniques RH et des traces de cétones RCOR.

Mais à ces décompositions le noir animal en ajoute d'autres qui fournissent de l'oxyde de carbone, des carbures éthyléniques, de l'hydrogène, et que l'on peut interpréter comme il suit :

On aurait d'abord :

$$(c) \qquad RCO.OH = CO + \underset{\text{Alcool.}}{ROH}.$$

Dans le cas de l'acide butyrique, par exemple :

$$(d) \qquad CH^3-CH^2-CH^2-CO.OH = CO + CH^3-CH^2-CH^2OH.$$

Cet alcool aussitôt formé se décompose sous l'influence catalytique du noir d'après les deux équations :

$$(e) \qquad CH^3-CH^2-CH^2OH = \underset{\text{Carbure éthylénique.}}{CH^3-CH=CH^2} + H^2O,$$

$$(f) \qquad CH^3-CH^2-CH^2OH = H^2 + \underset{\text{Aldéhyde.}}{CH^3-CH^2-CHO}.$$

Enfin l'aldéhyde, de même que la cétone de l'équation (b), peuvent être décomposées à leur tour en donnant de l'oxyde de carbone et des carbures forméniques.

On se rend ainsi compte de la production des carbures éthyléniques, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, ce dernier ne pouvant être attribué à la réduction de CO^2 par le noir aux températures auxquelles on a opéré, ainsi que nous nous en sommes expérimentalement assurés. On voit aussi que, dans cette interprétation, les carbures forméniques constitueraient un ensemble assez complexe. Et, en effet, leur évaluation par la méthode eudiométrique n'est qu'approximative, et pour déterminer leur proportion par rapport à l'hydrogène qui s'y trouve mêlé, il a fallu absorber ce dernier gaz par l'oxyde d'argent selon la méthode de M. Colson (¹).

Les résultats fournis par le noir animal précédent se retrouvent sensiblement avec le noir animal préparé selon la méthode de Bussy (calcination du sang desséché avec le carbonate de potassium et lavage a l'acide).

Quelle peut être l'influence catalytique des matières siliceuses dans le noir animal lavé? Pour répondre à cette question, nous nous sommes adressés au charbon de sucre. Celui-ci s'est montré moins actif que le noir animal, exigeant, pour décomposer les acides, une température beaucoup plus élevée. C'est ainsi qu'il ne commence à agir sur l'acide isobutyrique qu'au voisinage de 500°. Avec les acides acétique et butyrique le dégagement gazeux se produit vers 440° avec la composition suivante :

(¹) *Comptes rendus*, t. 130, 1900, p. 330.

	Acide acétique.	Acide butyrique.
Gaz carbonique........	25,6	17,0
Carbures éthyléniques..	»	12,8
Oxyde de carbone......	34,0	34,2
Carbures forméniques..	24,8	26,6
Hydrogène.............	15,6	9,4

Ces résultats diffèrent trop peu de ceux du noir animal lavé pour qu'on puisse attribuer au faible résidu siliceux que laisse ce dernier une influence appréciable.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Une nouvelle plante à coumarine:* Melittis Melissophyllum *L.* Note de MM. **P. Guérin** et **A. Goris**, présentée par M. L. Guignard.

La coumarine a été signalée jusqu'à présent dans une trentaine de plantes appartenant aux familles les plus variées. Pour ne citer que les espèces indigènes, on sait, depuis longtemps, que c'est à ce principe que la Flouve odorante, les Mélilots et l'Aspérule odorante doivent, après dessiccation, leur odeur agréable.

Chez les Labiées, la coumarine n'a été mentionnée (*Bull. Schimmel*, 1900, 1903, 1904) que dans l'essence des fleurs de Lavande officinale. La plante chez laquelle nous signalons aujourd'hui la présence de ce corps fait partie de la même famille : c'est le *Melittis Melissophyllum* L., commun dans nos bois de la région parisienne, et dont les grandes fleurs à corolle blanche maculée de rouge pourpre font l'admiration de ceux qui la rencontrent.

C'est d'une façon tout à fait fortuite que l'un de nous observait l'existence de coumarine dans cette Labiée, au cours de recherches relatives à l'action de diverses vapeurs sur les végétaux.

A l'état frais, la Mélitte n'offre aucune odeur de coumarine; mais, sous l'influence du chloroforme et de l'éther, cette odeur se développe au bout de deux à trois heures, pour s'accentuer davantage encore, après dessiccation des feuilles soumises à ce traitement, et qui ont pris, dans ces conditions, une teinte vert foncé. Ce n'est qu'après plusieurs jours qu'elle peut être perçue chez les feuilles abandonnées directement à elles-mêmes.

Les feuilles de *Melittis Melissophyllum* L. renfermant de l'émulsine, ainsi qu'il est facile de s'en assurer, les anesthésiques utilisés dans l'expérience ont dû, à n'en pas douter, provoquer la mise en contact du ferment et d'un

autre corps, vraisemblablement un glucoside qui, par dédoublement, a mis en liberté de la coumarine. L'apparition du principe odorant est, en réalité, le résultat d'une véritable plasmolyse ([1]).

A la suite de ces observations, l'extraction de la coumarine s'imposait, se trouvant facilitée, d'ailleurs, par la possibilité de nous p ocurer en abondance la matière première ([2]).

Une fois soigneusement desséchées, les feuilles pulvérisées sont épuisées par lixiviation avec de l'alcool à 95°. Le liquide d'épuisement, très coloré, est privé de chlorophylle par macération avec du noir animal.

Après filtration, l'alcool est distillé et le résidu aqueux longuement épuisé à l'éther. L'éther distillé laisse un résidu huileux jaune verdâtre, à odeur agréable, qui ne tarde pas à cristalliser.

La masse cristalline est reprise par l'éther de pétrole bouillant qui n'en dissout qu'une certaine partie et qui abandonne, par refroidissement, des cristaux colorés. Une seconde cristallisation dans l'éther de pétrole fournit des cristaux dont l'odeur et le point de fusion (67°-68°) ne laissent aucun doute sur la nature du produit obtenu, qui est bien de la *coumarine*.

La partie insoluble dans l'éther de pétrole est reprise par l'eau à l'ébullition. La solution filtrée laisse déposer, après 12 heures, des cristaux jaunes de quercétine.

En résumé, les feuilles de *Melittis Melissophyllum* L. renferment de la coumarine, vraisemblablement à l'état de glucoside dédoublable par l'émulsine.

BOTANIQUE. — *Note sur la distribution géographique comparée des* Primula officinalis *Jacq.*, Primula grandiflora *Lam. et* Primula elatior *Jacq. dans l'ouest de la France.* Note de M. **Ad. Davy de Virville**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Parmi les neuf espèces du genre *Primula* qui croissent en France, trois seulement ont une répartition assez vaste sur le territoire français : *Primula*

([1]) L'action est absolument comparable à celle que Ed. Heckel a obtenue, dans les mêmes conditions, avec diverses plantes à coumarine (*Comptes rendus*, t. 149, p. 829; t. 151, p. 128; t. 152, p. 1825). Les rayons ultraviolets, suivant la méthode de Pougnet (*Comptes rendus*, t. 151, p. 566), conduiraient très certainement à semblable résultat.

([2]) Une vingtaine de kilogrammes de mélitte ont pu être récoltés, sans difficulté, sur les coteaux boisés qui, vers le Sud, dominent Lardy (Seine-et-Oise).

officinalis Jacq., *Primula grandiflora* Lam. et *Primula elatior* Jacq. Depuis plusieurs années, à la suite de nombreuses excursions effectuées dans le Massif Breton, au sens où l'entendent les géologues, c'est-à-dire l'ensemble des terrains primaires qui constituent le sous-sol de la Bretagne et des départements limitrophes, mon attention fut attirée sur la répartition des deux seules espèces qui croissent dans ce pays.

De nombreuses observations, effectuées aux environs de Laval, m'ont permis de constater que les *Primula grandiflora* et *P. officinalis* affectaient des stations fort différentes : la première croissant dans les sols assez humides et souvent ombragés; la seconde se plaisant dans les terrains chauds, secs et souvent ensoleillés : conditions de vie un peu contradictoires, on le voit, et qui font que leur hybride se rencontre assez rarement, quoique ces deux espèces puissent se croiser avec la plus grande facilité. Ce fait est bien mis en évidence par la flore des tranchées de chemin de fer en particulier. Souvent, ainsi qu'il arrive sur le « calcaire de Laval », les conditions voulues sont réalisées pour le développement de l'espèce *P. officinalis* qui se rencontre en abondance; mais, par suite de la pente que l'homme a donné artificiellement au sol, certaines parties sont plus humides : soit au sommet de la tranchée, et en descendant, par suite de suintements capillaires; soit à la base, où coule le plus souvent un ruisseau pourvu que cette tranchée soit un peu profonde ; aussi voit-on prospérer en ces points le *P. grandiflora* au milieu d'une population de *P. officinalis*. Il en résulte cette conséquence assez curieuse et inattendue, que l'hybride entre ces deux espèces est particulièrement abondant le long des lignes de chemin de fer, ainsi du reste que sur les autres pentes naturelles amenant des modifications circonscrites du régime de l'eau.

En différents points de la Bretagne, j'ai pu constater des phénomènes analogues à ceux observés à Laval, qui me permettent de conclure à leur généralité. Je signalerai toutefois ici que la distribution de ces deux espèces y est assez capricieuse. Ainsi, elles font souvent défaut dans les landes établies sur les « schistes rouges cambriens » ainsi que me le fit jadis remarquer M. Daniel : seul, le *P. grandiflora* peut se rencontrer parfois au bord des ruisseaux, dans les vallées abritées; j'ai constaté récemment leur absence sur les « schistes à Calymène de Vitré » trop secs ou trop compacts pour nourrir le *P. grandiflora*; ils sont trop froids également pour que *P. officinalis* puisse y prospérer.

Bien qu'il ne m'ait pas été donné d'explorer personnellement toutes les contrées, j'ai pu, à l'aide des renseignements fournis par les flores locales,

join à ceux que j'ai relevés en diverses stations, reconstituer, d'une façon plus générale, leur mode de répartition dans l'ouest de la France et en tirer des conclusions qui confirment pleinement les observations faites en des points variés sur un petit espace.

Le *P. officinalis*, très abondant sur les terrains tertiaires ou secondaires du Bassin de Paris, l'est beaucoup moins dès qu'on aborde le Massif Breton. Répandu dans la Mayenne, il est moins fréquent en Ille-et-Vilaine, devient rare dans la Manche et fait presque totalement défaut dans les Côtes-du-Nord. On en trouve peu dans le Finistère. Le Morbihan et la Loire-Inférieure, départements plus méridionaux, sont mieux partagés. Dans l'Orne, l'abbé Letacq l'indique comme accidentel dans le Bocage (on sait qu'on appelle ainsi la partie du département occupée par les terrains primaires). Aimant les sols chauds et plutôt secs, il se localise en Bretagne dans les stations qui lui offrent ces avantages, ce qui a permis à certains auteurs (Lloyd, abbé Letacq) de le considérer comme calcicole, car il est particulièrement développé sur ces terrains, qui, plus souvent que les autres, peuvent présenter les conditions favorables à son développement.

Le *P. grandiflora* est très répandu dans tout le Massif Breton, dont le sol fréquemment argileux et le climat humide lui conviennent parfaitement. Mais dès qu'on s'en éloigne, il devient moins commun, ou même très rare, ne trouvant plus ailleurs l'humidité et le sol qu'affectionne cette espèce. Ainsi, très commune dans la Mayenne, cette primevère est beaucoup moins répandue dans la Sarthe et dans l'Eure-et-Loir, ainsi qu'aux environs de Paris, où sa présence est plutôt exceptionnelle.

Le *P. elatior*, ayant des appétences, opposées à celles du *P. grandiflora*, offre par suite une distribution juste inverse de celle-ci, et d'une manière encore plus nette. Très commune aux environs de Paris, cette primevère se rencontre un peu moins souvent au fur et à mesure que l'on se rapproche du Massif Breton, et au delà du Calvados, de l'Orne, de la Sarthe et du Maine-et-Loire, elle cesse brusquement vers l'Ouest, phénomène remarquable si l'on se souvient que ces départements sont aussi ceux qui forment la limite naturelle du Massif Breton.

Enfin, je ferai remarquer que le *P. elatior* offre un type nettement intermédiaire entre le *P. grandiflora* et le *P. officinalis*, et se rapproche sensiblement de leur hybride. N'est-il pas permis d'y voir, peut-être, une forme jadis issue du croisement naturel de ces deux espèces, et qui se serait maintenue en prenant des caractères adaptatifs propres dans un terrain évidem-

ment très favorable à son développement, et au détriment d'une des deux espèces parentes. Cette hypothèse viendrait confirmer certaines vues exposées jadis par Alphonse de Candolle dans sa *Géographie botanique*.

BOTANIQUE. — *Sur les plantules qui verdissent à l'obscurité.* Note de M. **Henri Coupin**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Depuis les temps, sans doute très lointains, où l'on a constaté que, contrairement à la presque universalité des plantes, quelques espèces verdissent à l'obscurité même la plus absolue, on ne s'est guère occupé de cette chlorophylle obscuricole, sauf pour affirmer (ce qui, d'ailleurs, comme on va le voir, serait à contrôler et à préciser) qu'elle est identique à celle se formant à la lumière. Les traités classiques se bornent, en général, à affirmer (je cite textuellement l'un d'eux) que « *certaines graines* (celles de certaines Conifères), *en germant dans l'obscurité, fournissent des plantes dont la coloration verte est identique à celle de plantes semblables venues à la lumière* ».

Cette affirmation est inexacte, ainsi que j'ai pu facilement le constater en examinant avec soin des plantules de Pin Pignon (*Pinus Pinea*) obtenues, comparativement, les unes à l'obscurité, les autres à la lumière. Les premières ont des cotylédons *vert clair* et un axe hypocotylé presque blanc, ou légèrement verdâtre, avec des traces d'anthocyane dans l'épiderme. Les secondes ont des cotylédons *vert foncé* et un axe hypocotylé d'une forte teinte violacée produite par la chlorophylle de la profondeur vue, par transparence, au travers de l'anthocyane superficielle, qui est abondante. En mettant ces dernières à la lumière, la couleur des cotylédons devient très lentement (au bout d'une vingtaine à une trentaine de jours) un peu plus foncée ou reste telle quelle s'ils sont arrivés au maximum de leur développement; quant aux axes hypocotylés, ils deviennent très roses ou même rouges par suite de la production d'anthocyane dans l'épiderme, tandis que les tissus sous-jacents restent blanchâtres.

A noter accessoirement, bien que cela n'intéresse qu'indirectement le sujet ici abordé, que les cotylédons, qu'ils soient développés à la lumière ou à l'obscurité, ont exactement la même longueur ($5^{cm},5$ environ), c'est-à-dire ne présentent pas de caractères morphologiques d'étiolement, tandis que les axes hypocotylés sont nettement étiolés, ceux à l'obscurité ayant 5^{cm} de long, alors qu'à la lumière cette longueur n'est que de 3^{cm}.

Les faits que je viens de relater peuvent se constater aussi avec les autres espèces de Pins, mais avec plus ou moins d'intensité. C'est ainsi qu'avec le Pin silvestre (*Pinus silvestris*), les cotylédons développés à l'obscurité sont d'un vert si clair qu'on pourrait les ranger dans la catégorie des *verts-jaunes*, alors que ceux développés à la lumière sont *vert foncé*. Au contraire, avec le Pin maritime (*Pinus maritima*), les différences entre les teintes des cotylédons sont assez peu sensibles. Chez ces deux espèces, d'autre part, les axes hypocotylés ne développent presque pas de chlorophylle à l'obscurité et y présentent un allongement sensible dû à l'étiolement, tandis qu'à la lumière ils sont chargés de chlorophylle (surtout vers le sommet) et d'anthocyane (surtout à la base).

De cette série d'observations, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° *Les germinations des Pins obtenues à l'obscurité ne sont pas identiques à celles obtenues à la lumière, ni par leur teinte verte ni par leurs dimensions.*

2° *A la lumière, c'est-à-dire dans les conditions normales, ces germinations renferment deux sortes de chlorophylles, l'une se développant à l'obscurité, l'autre ne se développant qu'à la lumière et s'ajoutant à la précédente.*

3° *La chlorophylle exigeant la présence de la lumière pour se former se développe très lentement, contrairement à celle de la plupart des autres plantes*, qui, ainsi que je l'ai montré dernièrement ([1]), apparaît assez rapidement.

4° *Les germinations de graines de Pins obtenues à l'obscurité ne présentent de caractères morphologiques d'étiolement* (à part la teinte verte plus clair) *que dans leur axe hypocotylé.*

5° *Le verdissement à l'obscurité est, suivant les espèces, plus ou moins différent de ce qu'il est à la lumière ; cette différence est très forte avec le Pin sylvestre, très sensible avec le Pin Pignon, assez faible avec le Pin maritime.*

6° *Chez les germinations de Pins, l'anthocyane se montre abondamment dans l'épiderme des axes hypocotylés exposés à la lumière, tandis qu'elle n'existe qu'à l'état de vagues traces dans celles développées à l'obscurité.*

En résumé, bien que la chose en elle-même n'ait pas une importance capitale, sauf pour ceux qui tiennent à la précision, on peut dire qu'*il est faux de dire que les germinations des Pins verdissent de la même façon à l'obscurité et à la lumière*. C'est ce que je voulais montrer.

([1]) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 753.

TOXICOLOGIE. — *Mode d'action des gaz de combat utilisés au cours de la guerre* (1). Note (2) de M. **André Mayer**, présentée par M. Henneguy.

Les études toxicologiques, faites avant la dernière guerre sur les gaz nocifs, avaient attiré l'attention sur deux catégories de toxiques gazeux : 1° toxiques généraux atteignant toutes les cellules et pouvant déterminer, à certaines concentrations, une mort presque foudroyante par leur action sur le système nerveux : le type en est l'acide cyanhydrique; 2° « poisons du sang » dont le type est l'oxyde de carbone qui provoque l'asphyxie en empêchant l'hémoglobine de jouer son rôle dans le transport de l'oxygène. En fait, l'acide cyanhydrique a bien été employé au cours de la guerre, mais les composés des deux classes que nous venons de rappeler n'ont pas joué le rôle prépondérant et ce sont des corps d'un tout autre mode d'action que les armées ont mis en œuvre. Nous allons les passer rapidement en revue.

Un composé nocif peut agir soit en gênant l'exercice d'une fonction physiologique importante, soit en lésant un appareil indispensable de l'économie. On peut donc classer les corps nocifs d'après leur mode d'action. Mais il faut remarquer que certains composés peuvent être doués de plusieurs propriétés nocives différentes, et appartenir de ce fait à plusieurs catégories.

I. Dès 1915, nous avons pu montrer qu'un grand nombre de corps, très différents les uns des autres par leur composition chimique, cétones bromées,

---

(1) En novembre 1915, nous avons été chargé de créer, à l'Inspection des études et expériences chimiques, le service d'études physiologiques des corps nocifs utilisés au combat. Bientôt après, l'Académie des Sciences nous désignait pour étudier le mode d'action des substances toxiques mises en œuvre par nos ennemis. Notre service a été établi sur le principe de la division du travail et de la coopération étroite entre physiologistes, histologistes et chimistes. *Toutes les études y ont été faites en commun et ont été le fruit du travail de tous.* Les recherches physiologiques ont été poursuivies en collaboration avec MM. Magne et Plantefol; les études histologiques, avec MM. Fauré-Fremiet et Guieysse; hématologiques, avec M. Jolly; ophtalmologiques, avec M. Mawas; spectroscopiques, avec M. Vlès; chimiques, avec MM. Morel et Hervieu. MM. Muratet et Moreau ont étudié quelques points spéciaux d'histologie. L'expérimentation très étendue à laquelle nous nous sommes livrés, pendant trois ans, a porté sur plus de 16000 animaux, et les résultats en ont été consignés dans plus de 750 Notes et Rapports.

(2) Séance du 19 avril 1920.

chlorosulfate de méthyle, oxychlorure de carbone, chloroformiate de méthyle chloré, chloropicrine, corps auxquels est venu se joindre plus tard l'acroléïne, tuent les mammifères, lorsqu'ils sont inhalés, non pas directement par un effet toxique général, mais indirectement par l'action qu'ils exercent sur l'appareil respiratoire dont ils annihilent la fonction. Tous les composés de ce genre ont été réunis au chlore et aux vapeurs nitreuses dont on connaissait déjà le mode d'action, sous le nom générique de composés *suffocants*.

Lorsqu'un de ces composés pénètre dans les voies respiratoires, il provoque une série d'effets successifs :

1° Pendant une courte période, il détermine d'abord une action nerveuse réflexe que nous avons analysée avec MM. Magne et Plantefol. Cette action, qui met en jeu une série de réflexes antagonistes, les uns déjà connus, les autres non encore signalés, aboutit au phénomène de la suffocation. Elle peut être assez puissante pour amener la mort, mais seulement dans des cas tout à fait exceptionnels. En général, la plupart des actions nerveuses ainsi mises en jeu se calment assez rapidement. 2° A ce moment commence une période de tranquillité apparente qui peut durer plusieurs heures, mais pendant laquelle les corps toxiques, entrés en contact avec la muqueuse pulmonaire, réagissent avec cette muqueuse. Certains d'entre eux sont transformés (le chlore donne de l'acide hypochloreux; les éthers sont saponifiés, etc.) Les produits de la réaction provoquent une altération de la muqueuse; assez importante pour être révélée par l'analyse. Alors s'installent les lésions du poumon, lésions caractéristiques qui sont la congestion et surtout l'œdème pulmonaire. Une étude histologique serrée du mode d'action des composés suffocants sur la muqueuse a été poursuivie avec MM. Fauré-Fremiet et Guieysse. On se rendra compte de l'importance de ces lésions quand on saura que le liquide d'œdème arrive à former 60 pour 100 du poids du poumon atteint. 3° A ce moment la lésion retentit sur l'organisme par un mécanisme que nous avons pu dégager. Le liquide d'œdème est perméable à l'acide carbonique, mais demeure imperméable à l'oxygène. Il en résulte une asphyxie, non pas par excès d'acide carbonique, mais par défaut d'oxygène. C'est cette asphyxie qui amène la mort. En dehors de l'action asphyxiante, le retentissement général sur l'organisme est extrêmement faible. Le foie, le rein, sont à peine touchés. 4° Lorsque le sujet survit, les lésions pulmonaires peuvent laisser des séquelles (emphysème, sclérose).

II. D'autres composés ont, comme action dominante, surtout des effets *irritants*. Tels sont les effets lacrymogènes des cétones bromées, des bro-

mures de benzyle et de xylile, de la chloropicrine; l'effet sternutatoire des arsines halogénées ; l'effet nauséeux de la phénylcarbylamine dichlorée.

III. Un troisième groupe, très important, est constitué par des corps qui ont sur la peau et les muqueuses une action *vésicante*. Tels sont le sulfure d'éthyle dichloré et certaines arsines chlorées. 1° Ces corps, lorsqu'ils atteignent l'œil, déterminent de la congestion, du larmoiement, de l'œdème de la conjonctive et des paupières, puis des effets plus profonds que nous avons étudiés avec M. Mawas. 2° Lorsqu'ils atteignent les téguments, ils provoquent l'apparition de lésions très remarquables, allant de l'érythème jusqu'aux bulles et aux phlyctènes, accompagnées d'une désorganisation plus ou moins profonde des éléments malpighiens et du réseau capillaire superficiel. 3° Ces actions sur l'œil et les téguments sont les plus immédiatement frappantes, mais ce ne sont pas les plus nocives. Ces corps vésicants sont toxiques par un autre mode d'action. Ils pénètrent dans l'appareil respiratoire et y déterminent des lésions profondes. C'est tout d'abord la muqueuse des voies aériennes qui peut être non seulement congestionnée et œdématiée, mais encore désorganisée plus ou moins profondément. L'altération produite dans ce cas s'accompagne de la formation d'escharres et de fausses membranes très considérables qui peuvent obstruer les voies aériennes. Cette obstruction provoque l'axphyxie, asphyxie par accumulation d'acide carbonique aussi bien que par défaut d'oxygène. C'est ensuite, si la pénétration est plus profonde, le parenchyme pulmonaire lui-même qui se trouve lésé. De vastes territoires sont frappés d'incapacité fonctionnelle par l'apparition d'hémorragies, d'infarctus et d'œdème fibrineux obstruant les alvéoles nécrosées et bientôt transformées en une masse purulente. 4° C'est par cette action sur l'appareil respiratoire que les composés vésicants déterminent la mort. Mais il faut ajouter que les corps de ce groupe ont, en outre de cette action locale, une action toxique générale très importante; les sulfures d'éthyle halogénés en particulier provoquent toute une série de troubles des principales fonctions de l'économie.

PHYSIOLOGIE. — *Croissance, modelage et métamorphisme de la trame fibrineuse dans les caillots cruoriques.* Note de M. J. **Nageotte**, présentée par M. Yves Delage.

Sauf dans les cas où l'extravasation du sang est un phénomène physiologique, la fibrine n'apparaît pas dans l'organisme à l'état normal. Mais

sous l'influence de conditions physiologiques diverses, elle peut former instantanément la trame d'un tissu occasionnel. Je n'examinerai ici que ce qui se passe dans le caillot cruorique aseptique.

Le sang liquide n'est pas un tissu, comme on le dit généralement; le caillot cruorique en est un, mais incomplet; en effet, s'il possède une trame solide, ses cellules ne sont que des leucocytes; or les cellules migratrices sont les hôtes et non les éléments constitutifs des tissus véritables.

Par une évolution complexe, le caillot cruorique « s'organise » et se transforme en tissu conjonctif. Ce processus est considéré actuellement comme la substitution pure et simple d'un tissu vascularisé aux constituants du caillot, réseau fibrineux et hématies, qui seraient résorbés.

En réalité le caillot se complète, en tant que tissu, par l'acquisition de cellules fixes et de vaisseaux venus des tissus vivants qui l'environnent. Mais, si ses hématies sont détruites, par contre sa trame fibrineuse, loin de disparaître, croît, se modèle et se transforme en substance collagène ([1]). C'est donc d'elle que dérive, par métamorphisme, la trame conjonctive du tissu définitif. J'ai appelé « *métamorphisme* » le phénomène par lequel la fibrine se transforme progressivement en substance collagène ([2]); le métamorphisme des substances intercellulaires est analogue à la *métaplasie* des cellules, mais distinct et non lié nécessairement à cette dernière.

Formé au repos, hors de l'organisme, le caillot cruorique possède un réticulum fibrineux délicat, fait de filaments isolés et renforcé de place en place par des étoiles d'où rayonnent des fibrilles plus grosses. La rétraction *in vitro* ne modifie pas sensiblement cet aspect. Au contraire, lorsqu'un caillot est maintenu au contact des tissus vivants, cette trame fibrineuse se modèle en un édifice compliqué, qui croît par intussusception.

Pour étudier ce phénomène, on peut recueillir du sang de chien dans de petites éprouvettes de collodion, larges de 6^{mm} à 7^{mm}, longues de 2^{cm} à 3^{cm}; après coagulation, une pièce est conservée pour comparaison, les autres sont introduites dans la cavité péritonéale d'animaux de même espèce. Dans ces conditions, aucun phénomène inflammatoire, ni aucune hémorragie surajoutée ne viennent compliquer le processus. Au bout de 8 jours, les pièces sont généralement enkystées dans l'épiploon. Le tube est fermé

(1) Dans les parties centrales des caillots, le réseau fibrineux se désintègre et se réduit en granulations qui sont phagocytées, d'où la formation de lacunes dans les blocs fibreux.

(2) J. Nageotte, *Les substances conjonctives sont des coagulums albuminoïdes du milieu intérieur* (*Comptes rendus de la Soc. de Biol.*, t. 79, 1916).

par un bouchon fibreux très vasculaire, qui dépend de la coque épiploïque étroitement serrée sur le corps étranger. Au contact du tissu fibreux, il s'est formé dans le caillot un système de travées et de feuillets de fibrine qui dissocient la masse des hématies plus ou moins altérées. Cet édifice, très puissant dans les couches superficielles du caillot, s'amoindrit à mesure qu'il s'éloigne du tissu vivant et se continue avec le réseau fibrineux, non encore modifié, des couches profondes; en réalité, il est formé par la croissance de ce réseau. Dans la zone qui avoisine l'épiploon, la fibrine, entre les nombreux capillaires qui pénètrent dans le caillot, se tasse en petits amas très denses, dépourvus d'hématies. Ces amas se transforment directement en substance collagène.

L'édifice fibrineux affecte les formes les plus capricieuses; ses travées sont généralement parallèles à l'axe du tube, mais il existe aussi des feuillets épais, véritables aponévroses de fibrine, qui cloisonnent obliquement le caillot en territoires distincts; ces territoires sont soumis à des régimes différents, en ce qui concerne la densité ou la forme du réseau fibrineux, et l'avancement du processus de destruction des hématies.

En même temps que l'édifice fibrineux se modèle et croît, il est pénétré par des fibroblastes. Mais le modelage et la croissance de la trame fibrineuse commencent à se dessiner bien au delà du point atteint par ces cellules : c'est la disposition préalable de la trame qui détermine leur orientation et non l'inverse. Les premiers fibroblastes se nécrosent; leurs noyaux deviennent pyknotiques et se fragmentent; ces éléments sont donc attirés dans des points où la vie n'est pas encore possible pour eux.

Il n'en est pas moins vrai que toute l'évolution de la fibrine est due à des influences chimiques et physiques qui partent des tissus vivants.

Des dispositions comparables existent dans les hématomes expérimentaux; mais en plus, on observe, dans les couches externes du caillot, la formation d'un système de feuillets de fibrine parallèles à la surface. L'édifice périphérique ainsi constitué se continue directement avec un édifice de même architecture, mais formé de lamelles collagènes, qui appartient à la capsule fibreuse d'enkystement de l'hématome. Dans la zone de transition, au niveau de la ligne où s'arrêtent les hématies, les lamelles contiennent à la fois de la fibrine et de la substance collagène, ce qui établit nettement la filiation entre l'architecture fibrineuse et l'architecture conjonctive. Mais si, dans les cas que j'ai actuellement en vue, la disposition architecturale n'est pas sensiblement modifiée au moment de la transformation, par contre, la texture des lamelles évolue toujours en même temps que la constitution chimique; les feuillets de fibrine sont faits d'un feutrage

de fibrilles assez rigides, entrecroisées dans tous les sens, tandis que les lamelles conjonctives contiennent des trousseaux onduleux de fibrilles collagènes qui offrent, à un fort grossissement, un aspect tout différent.

Une pièce pathologique m'a permis d'observer l'ensemble de ces phénomènes évolutifs dans des conditions exceptionnellement favorables. Il s'agit d'un caillot formé dans une vessie et retiré à une période avancée de son organisation. Les hématies, lavées par l'urine, sont réduites à des stromas qui n'ont provoqué aucune réaction. L'architecture de la trame est semblable à celle qui vient d'être décrite, mais l'édifice est partiellement transformé en substance collagène, de sorte que les parties encore fibrineuses et celles qui sont déjà collagènes alternent irrégulièrement dans un dessin continu. Les feuillets fibrineux ont la même forme et remplissent le même rôle que les lamelles conjonctives; on peut voir, par exemple, des parois vasculaires formées de fibrine dans leurs couches profondes et de collagène dans leurs couches superficielles, sans que la disposition architecturale subisse une interruption ou une modification au niveau de la zone de transition; la transformation s'accuse seulement par la différence de couleur et de texture des lamelles fibrineuses et collagènes.

Dans tous ces cas, les dispositions architecturales s'achèvent au stade fibrineux, avant la transformation en collagène, et celle-ci s'effectue assez brusquement, sans aucune modification sensible dans l'édifice. Il n'en est pas toujours de même. Ainsi, dans les taches fibrineuses des cicatrices du lapin, qui résultent d'hémorragies capillaires et que j'ai décrites en 1916, il existe une série de stades intermédiaires entre la fibrine et le collagène; de plus, le modelage du tissu cicatriciel en lamelles ne commence guère avant que la transformation en collagène soit achevée.

Conclusions. — Pas plus que la substance conjonctive dont elle est un état instable, la fibrine n'est vivante en soi. Dans l'ambiance de l'organisme vivant, ces deux substances manifestent certaines propriétés morphogéniques qui leur sont communes et qui sont considérées généralement, mais à tort, comme des propriétés vitales.

PHYSIOLOGIE. — *Le lait et l'hémolyse.* Note de M. **H. Violle**, présentée par M. Roux.

Le lait normal, comme d'ailleurs les autres liquides normaux de l'organisme (sang, humeur aqueuse), se comporte vis-à-vis des globules rouges comme une solution contenant environ 10^{g} de sel marin pour 1 litre d'eau

distillée. Si le titre de cette «solution isotonique» vient à baisser, ou si certaines substances hémolytiques y sont ajoutées, on voit alors apparaître la fonte des globules rouges.

Il en est de même du lait; tandis que des globules rouges ajoutés à un lait normal, se maintiennent intacts, ces mêmes globules ajoutés à certains laits anormaux, se dissolvent avec plus ou moins de rapidité.

On recherchera cette hémolyse à l'aide d'une double rangée de 11 petits tubes à hémolyse.

Dans la première rangée, on y met, en allant de droite à gauche :

0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40 gouttes d'eau distillée ;

puis en allant de gauche à droite :

0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40 gouttes de sérum physiologique.

On mélange; on laisse tomber dans chaque tube une goutte de sang (sang de bœuf, de mouton, etc.). On mélange à nouveau. On centrifuge, si possible. On note à quelle concentration saline commence l'hémolyse.

Dans la deuxième rangée, on répétera la même opération en remplaçant le sérum artificiel par le sérum du lait, neutralisé ou non; ce lacto-sérum est obtenu soit par caillage spontané, soit par addition de présure ou d'acide lactique.

On remarquera alors que l'hémolyse dans les tubes contenant le sérum physiologique, comme dans ceux contenant le lacto-sérum, est nulle à une concentration saline de 7 pour 1000 et au-dessus (8e tube), partielle à 6 pour 1000 (7e tube), totale à 5 pour 1000 (6e tube), (dans le cas où l'on emploie des globules de mouton).

Le lait normal n'hémolyse pas les globules rouges. Bien plus, on peut même ajouter à ce lait une proportion d'eau distillée égale aux $\frac{3}{10}$ de son volume, sans que l'hémolyse se produise. Tout lait qui produit l'hémolyse avec cette addition d'eau distillée est déjà un lait altéré.

Les altérations peuvent être dues :

1° A la soustraction ou à l'addition de ses composants normaux (lactose, eau).

2° A l'action de substances étrangères : acides, alcalins, alcools, éthers, savons, sels biliaires, lécithines, etc., certaines toxines animales (venins), végétales (streptolysine, pyocyanolysine) etc., les uns ajoutés en assez forte proportion, les autres à dose infinitésimale.

On voit ainsi le caractère de la méthode. Elle ne préjuge nullement de la nature du corps ajouté; elle indique seulement, mais nettement, que le lait n'est pas normal: fraudes portant sur les constituants du lait, addition d'antiseptiques, altérations spontanées, toxicité due à des fourrages, etc.

PHYSIOLOGIE. — *Les limites de la débilité et de la prétuberculose.* Note de M. MARAGE, présentée par M. Bourgeois.

J'ai étudié, de 1907 à 1911, l'énergie de la voix et son développement au moyen d'exercices respiratoires spéciaux. Les résultats se trouvaient réunis dans des tableaux où étaient indiqués, en fonction de la taille, le poids, le tour de poitrine et la capacité vitale (volume d'air maximum expiré après une inspiration maxima).

Il peut être intéressant de connaître le rapport entre la capacité vitale V et le poids P.

J'ai fait trois Tableaux : le premier est établi d'après des mesures prises par moi sur 180 enfants de 6 à 14 ans au début, et après six mois d'exercices respiratoires.

J'ai dressé le second Tableau d'après des documents recueillis dans le *Bulletin de la Société française d'Anthropologie*, tome VI, fascicule 1.

Le dernier Tableau est emprunté à M. Roberts, il s'applique à des sujets anglais adultes, entraînés aux sports.

Rapport de la capacité vitale au poids. — Pour certains auteurs, ce rapport a des valeurs bien déterminées : sujets robustes, 5,50 à 6 ; sujets débiles, au-dessous de 5 ; prétuberculeux, à partir de 4.

Même règle pour les enfants sauf de 10 à 14 ans où sa valeur est voisine de 4,80.

ENFANTS FRANÇAIS.

V = capacité vitale ; P = poids.

Age (ans)		6	7	8	9	10	11	12	13	14
Taille (cm).	Début	115	123	124	130	141	138	145	148	147
	6e mois	118	125	126	132	143	142	149	151	153
$\frac{V}{P}$	Début	2,5	2,7	3,1	3,1	3,7	3,2	4,2	4,8	4,6
	6e mois	4,2	4	4,5	4,1	4,8	5,1	4,7	5,6	5

ADULTES FRANÇAIS.

Hommes.

Taille (cm)	162	163	164	165	169	170	171	172	174	175	176	177
$\frac{V}{P}$	5,8	6	5,6	5,8	6,1	6	6	5,7	6,7	6,2	6,2	6,2

Femmes.

Taille (cm)	147	149	151	152	154	155	159	161	162
$\frac{V}{P}$	4,7	4,6	4,6	4,5	4,9	4,8	5,2	5,6	5

ADULTES ANGLAIS.

Hommes.

Taille (cm).	147	150	152	155	158	160	163	165	168	170	173	175	178	180	183
$\frac{V}{P}$	4	4,2	4,4	4,6	4,7	4,9	5,1	5,2	5,4	5,6	5,7	5,9	6	6,1	6,3

Femmes.

$\frac{V}{P}$	3,8	4	4,1	4,3	4,5	4,7	4,8	5	5,1	5,3	5,4	5,6	5,7	5,8	6

Voici les résultats que j'ai obtenus : on constate d'abord que la valeur du rapport augmente généralement avec la taille ; on ne peut donc établir une limite inférieure de l'état normal sans tenir compte de la taille du sujet examiné.

a. Chez les enfants français de 6 à 14 ans, le rapport varie entre 2,5 et 4,6 ; ce n'est qu'après 6 mois d'exercices respiratoires que sa valeur remonte entre 4,2 et 5.

b. Chez les adultes français, le rapport varie entre 5,6 et 6,2 ; chez les françaises, il oscille entre 4,7 et 5,6 ; 66 pour 100 d'entre elles ont au-dessous de 5. Ce seraient donc des sujets débiles, d'après certains auteurs.

c. Chez les anglais, pour des tailles comprises entre 147^{cm} et 183^{cm}, le rapport varie entre 4 et 6,3 ; 40 pour 100 ont au-dessous de 5.

Chez les anglaises, le rapport varie entre 3,8 et 6 ; 46 pour 100 des sujets ont une valeur inférieure à 5.

Or, étant donné qu'il s'agissait de sujets entraînés aux sports, il est difficile de supposer que 40 pour 100 des anglais et 46 pour 100 des anglaises sont des sujets débiles ou maladifs.

On peut se demander quelle est la raison des résultats différents obtenus chez les français et chez les anglais. Deux causes, à mon avis, peuvent intervenir :

a. Les français étaient des sujets quelconques, les anglais des sujets développés par des exercices de gymnastique.

b. Les inégalités observées peuvent provenir également des appareils employés ou du moment où l'on a fait l'expérience ; car sur un même sujet, des mesures successives de la capacité vitale donnent des chiffres très divergents ; le premier chiffre trouvé est toujours très supérieur aux suivants.

Conclusions. — 1. Le rapport de la capacité vitale au poids est très variable.

2. Ce rapport augmente avec la taille du sujet.

3. Il semble exagéré de dire que les sujets chez lesquels ce rapport a une valeur inférieure à 5 sont des débiles.

4. Cette remarque est excessivement importante, car dans les conseils de révision, si l'on appliquait le chiffre 5 on pourrait avoir, dans certains centres, 50 pour 100 d'ajournés.

5. Les expériences faites sur les enfants montrent l'influence des exercices respiratoires.

6. En faisant faire ces exercices aux jeunes gens, 6 mois avant le conseil de révision, on n'aurait que très rarement des ajournés pour étroitesse de poitrine; à une époque où la quantité des enfants diminue, c'est un moyen simple d'en augmenter la qualité.

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La conduction médullaire chez les Sélaciens* (Scylliorhinus canicula *L. Gill*) *et la fonction présumée des cellules géantes dorsales transitoires de Rohon-Beard.* Note de M. **P. Wintrebert**, présentée par M. Yves Delage.

J'ai exposé précédemment ([1]) qu'au début de la liaison neuro-musculaire chez les embryons de Sélaciens la continuité de la moelle n'est pas indispensable pour assurer la propagation antéro-postérieure de la contraction; une résection médullaire de six métamères peut même être pratiquée sans interrompre le mouvement ondulant. La transmission de l'excitation doit dans ce cas s'effectuer d'une manière indirecte par l'intermédiaire d'un réflexe; le point de départ de celui-ci réside probablement dans l'excitation fournie par la contraction des premiers myotomes situés en arrière de l'interruption médullaire et reliés par leurs nerfs moteurs au segment précédent. Ces résultats acquis, la question se pose de savoir si la voie périphérique démontrée par l'expérience est purement occasionnelle, si elle n'a qu'une valeur de suppléance, ou si elle représente en réalité le chemin normal par lequel s'établit la propagation du mouvement; en d'autres termes, les liens qui unissent à ce moment de la croissance les centres nerveux métamériques suffisent-ils à conduire d'un bout à l'autre de la moelle l'ordre de contraction?

Pour résoudre le problème, il s'agit, à l'inverse des expériences précédentes de section ou de résection médullaire, de laisser la moelle intacte et

([1]) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 958.

d'empêcher, sur une certaine étendue du corps, les myotomes de participer à la vague de contraction. A première vue, la suppression de cet effet moteur ne paraît pouvoir être obtenue que par l'extirpation des muscles eux-mêmes, mais cette technique est défectueuse, elle laisse l'embryon vide de sang, déformé, inguérissable et trop affaibli dans ses réactions immédiates pour être utilisé. L'étude physiologique de la fonction motrice révèle qu'un autre procédé, non sanglant, peut être employé avec succès. Les muscles présentent en effet deux sortes de contraction : l'une clonique passagère, rapide, qui est celle du mouvement ondulatoire; l'autre tonique, lente à atteindre son maximum, mais beaucoup plus durable. Cette dernière, bien que la liaison neuro-musculaire commence au stade K (Balfour), n'est provoquée, jusqu'au stade M, que par l'excitation directe du muscle et n'est soumise que plus tard à l'influence nerveuse. Pendant les stades K et L, elle n'est pas réflexe; aux stimulations pratiquées en dehors des zones musculaires, l'animal répond seulement par un surcroît d'activité clonique, c'est-à-dire une accélération de vitesse et une augmentation d'intensité des oscillations bilatérales; les réactions consécutives à des excitations prolongées de la tête, des nageoires, des limbes sont parfois unilatérales, mais elle conservent toujours le caractère ondulant.

Au contraire, à partir du stade M et surtout aux stades plus avancés, l'enroulement tonique du corps devient une manifestation fréquente, une réaction réflexe généralisée qui s'établit à la suite de n'importe quelle stimulation soit cutanée, soit musculaire et qui remplace le balancement clonique bilatéral.

Ainsi, quand on pique profondément un myotome aux stades K et L, deux phénomènes indépendants se produisent, l'un d'origine nerveuse et général, qui est l'augmentation de rapidité et de force des battements ondulants, l'autre d'ordre musculaire, strictement localisé au myotome piqué, la contraction tonique. Grâce à ce dernier, nous avons le pouvoir d'immobiliser un certain nombre de muscles d'un ou des deux côtés et d'observer si, malgré l'impuissance où ils se trouvent de réagir à l'influx nerveux, la propagation du mouvement clonique peut encore s'effectuer en arrière d'eux par la seule conduction médullaire.

On obtient un raccourcissement intense et durable des muscles par des piqûres réitérées, mais plus aisément encore par le passage entre deux électrodes rapprochées d'un courant interrompu fourni par l'appareil de Du Bois-Reymond et juste senti à la pointe de la langue. Le resserrement myotomique atteint son maximum en 3 à 6 secondes, puis, toute excita-

tion cessante, *se maintient pendant* 1 *à* 4 *et parfois* 6 *minutes*. Le corps se courbe localement en U, mais l'oscillation générale clonique persiste et l'on a tout le temps d'observer si, d'un côté à l'autre du bloc contracturé, la transmission de l'onde musculaire s'effectue.

Les résultats sont concordants. Il faut, pour arrêter cette transmission au niveau de l'arrière-tronc, la contraction tonique de 15 myotomes : si celle-ci n'est provoquée que d'une manière unilatérale, la propagation intégrale de l'onde du côté opposé subsiste ; établie des deux côtés à la fois sur la longueur de 15 myotomes, elle empêche toute correspondance entre les mouvements des segments céphalique et caudal dont les oscillations cloniques deviennent indépendantes.

Conclusion physiologique. — 1° Au début de la liaison neuro-musculaire, la conduction de la moelle n'est effective que sur une longueur de 15 métamères environ.

2° La propagation du mouvement ondulatoire d'un bout à l'autre de l'embryon exige la participation active des myotomes; leur resserrement provoque une excitation, point de départ d'un réflexe qui détermine la contraction de myotomes plus éloignés; la transmission de l'onde est ainsi le résultat d'une suite d'arcs réflexes qui se commandent les uns les autres.

Interprétation anatomique. — La voie centripète susceptible de réaliser la liaison entre les myotomes et les neurones moteurs de la moelle semble établie par les cellules géantes dorsales transitoires de Rohon-Beard. Leur développement est précoce [Beard [1]] et leur nombre considérable dès la fin du stade K chez les Sélaciens ovipares (*Raja* de 9^{mm}); elles envoient des fibres nerveuses périphériques non seulement à la peau mais très nettement aux myotomes. Leur rôle sensible, jusqu'ici de nature assez problématique, s'éclaire de la nécessité, démontrée ici par l'expérience, de relais myotomiques successifs pour la transmission de l'onde propagée. La propagation du mouvement, aux premiers temps de la liaison neuro-musculaire, peut être interprétée comme une suite d'arcs réflexes simples; l'axone des cellules géantes dorsales porte l'excitation aux neurones moteurs du même côté, suivant un trajet descendant qui ne dépasse pas la longueur de 15 métamères.

---

(1) J. Beard, *Zoologische Jahrbücher : Abt. Anat.*, Bd 9, et *Anat. Anzeiger*, Bd 12; 1896.

EMBRYOGÉNIE. — *Sur les œufs intermédiaires entre les œufs d'été et les œufs d'hiver qui se produisent chez le Bombyx du Mûrier.* Note de M. **Lécaillon**, présentée par M. Henneguy.

En règle générale, les femelles des diverses races de Bombyx du Mûrier produisent des œufs qui, pour chaque ponte considérée, comprennent uniquement soit des œufs d'été, soit des œufs d'hiver (¹). Mais dans des cas exceptionnels qui seront indiqués plus loin, on rencontre aussi des pontes spéciales qui sont, à des degrés divers, *intermédiaires* entre les deux catégories de pontes normales. Quand une de ces pontes vient d'être déposée, les œufs qui la composent ressemblent davantage, par leur coloration, aux œufs d'été qu'aux œufs d'hiver. Certains d'entre eux passent par une teinte rose, puis éclosent au bout d'une dizaine de jours, exactement comme les vrais œufs d'été. Mais d'autres œufs faisant partie de la même ponte, après avoir acquis une teinte rose, s'arrêtent à un stade peu avancé de transformation et n'éclosent qu'au printemps suivant, c'est-à-dire au bout d'un temps beaucoup plus long.

On peut dire qu'il s'agit ici d'éléments reproducteurs ressemblant par certains caractères (coloration initiale et changements de couleur ultérieurs) à des œufs d'été, et par certains autres (durée du développement embryonnaire) à des œufs d'hiver. Il y a lieu d'ajouter que, dans la même ponte, on trouve encore souvent des œufs plus colorés que les œufs d'été, soit au moment où ils sont pondus, soit au moment où ils s'arrêtent dans leur transformation pour hiberner. Ces œufs se rapprochent beaucoup des vrais œufs d'hiver.

Les larves, qui sortent de tous ces *œufs intermédiaires* entre les œufs d'été et les œufs d'hiver, peuvent parfois s'élever aussi facilement que les vers normaux: mais très souvent elles périssent malgré tous les soins dont on peut les entourer. Dans leur ensemble, elles paraissent beaucoup moins bien adaptées que les vers normaux aux conditions dans lesquelles se pratiquent les élevages.

On sait que chez le Bombyx du Mûrier la variabilité de beaucoup de caractères spécifiques (?) est très accentuée. Le rôle qui revient, dans ce

---

(¹) *Comptes rendus*, t. 168, 1919, p. 366 et 529.

phénomène, aux différences de composition chimique qui existent entre les divers œufs produits par un même ovaire, est tout particulièrement mis en évidence par le cas des *œufs intermédiaires* dont il est ici question.

J'ai précédemment fait remarquer que l'apparition d'une génération supplémentaire dans une race jusque-là univoltine est causée par une modification apparaissant dans la composition chimique de l'œuf (cas des Bivoltins accidentels). Les faits rapportés dans la présente Note appuient très nettement cette manière de voir. Et ils vérifient aussi cette autre conclusion que j'avais déduite de la descendance des Bivoltins accidentels, à savoir que la cause qui produit l'apparition de ces derniers Bombyx au sein d'une race univoltine ne correspond pas à une « mutation », prise dans le sens de de Vries. Dans les œufs intermédiaires entre les œufs d'été et les œufs d'hiver, on voit en effet la composition des œufs d'une même ponte varier par degrés insensibles.

Les cas dans lesquels j'ai vu se produire des pontes d'*œufs intermédiaires* sont les suivants :

1° Chez des femelles descendant directement de Bivoltins accidentels (j'ai indiqué ce cas dans une Note antérieure);

2° Chez des femelles descendant elles-mêmes d'œufs intermédiaires;

3° Chez des femelles descendant de métis de première génération obtenus en croisant un mâle univoltin avec une femelle polyvoltine de Chine.

MICROBIOLOGIE. — *Épidémiomycose eczématoïde due à un parasite du genre* Endomyces. Note de MM. L. **Rudelo**, A. **Sartory** et H. **Montlaur**, présentée par M. Guignard.

L'ensemencement systématique sur milieu d'épreuve de toutes les lésions eczématoïdes des espaces interdigitaux et des plis nous a permis d'isoler, à côté de parasites connus : *Trichophyton*, *Epidermophyton*, *Saccharomyces*, etc., quelques espèces non encore décrites à l'heure actuelle.

Nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui les caractères botaniques et biologiques d'un *Endomyces* isolé, chez une jeune femme, d'une lésion de l'aisselle gauche.

Cette lésion, ovoïde, de 3^{cm} de diamètre environ, à bordure irrégulière, mais sans polycyclisme net, datait de trois semaines et avait débuté, aux

dires de la malade, par une « petite rougeur » prurigineuse. Toute la surface de cette lésion érythémato-squameuse est intéressée et rappelle l'eczéma séborrhéique sec.

Cet organisme, que nous appellerons *Endomyces crateriforme* à cause de ses caractères culturaux sur milieu gélose-maltosée, présente dans les cultures un mycélium typique cloisonné et ramifié. Les filaments mycéliens donnent naissance à la fois à des conidies, à des formes levure et à des asques.

Les conidies n'apparaissent que dans les parties du mycélium qui se trouvent directement au contact de l'air, dans les régions superficielles des substratums solides. Elles se forment dans ces conditions en grande abondance et recouvrent bientôt la végétation du champignon d'un givre blanchâtre qui donne à la culture un aspect pulvérulent et farineux.

Naissance des conidies. — Les conidies naissent le plus fréquemment par bourgeonnement du mycélium, mais aussi aux dépens des cellules bourgeonnantes simulant des levures qui proviennent des rameaux du mycélium.

On peut d'ailleurs remarquer que ces conidies, en se détachant des articles qui leur ont donné naissance, abandonnent une sorte de stérigmate qui reste adhérent à la surface de ces derniers.

Les conidies sont de forme variable, mais le plus souvent ellipsoïde ou ovale, et mesurent de 5^{μ} à 6^{μ}, 7^{μ} à 9^{μ}.

Autres formes de reproduction. — Dans les parties du mycélium situées dans les régions insuffisamment aérées, ou dans les régions profondes d'une culture en milieu solide, le mycélium ne produit jamais de conidies, mais fournit un grand nombre de cellules levures.

Ces levures sont très variables dans leurs formes et leurs dimensions, (9^{μ} à 11^{μ}), ce qui dépend beaucoup du milieu employé.

Parfois, on observe également des cellules allongées ressemblant à des oïdies (15^{μ} et 16^{μ}).

Asques. — Les asques prennent naissance dans des conditions analogues à celles qui déterminent la sporulation des Saccharomycétées. Ils apparaissent facilement lorsqu'on place un fragment de mycélium jeune et bien nourri sur différents milieux solides (carotte ou pomme de terre), ainsi que dans la plupart des vieilles cultures.

La température qui nous a paru la plus favorable est comprise entre $+22°$ et $23°$; 80 heures environ sont nécessaires pour constater l'apparition des asques. Ils naissent aux extrémités des filaments et, plus rarement, aux dépens d'un article intercalaire.

Les asques se présentent sous la forme de grosses cellules rondes ou ovales mesurant de 4^{μ} à 5^{μ} de diamètre. Ils renferment le plus souvent 4 ascospores. Les ascospores sont ellipsoïdes, 3^{μ} à $3^{\mu},5$ de long sur $1^{\mu},75$ à 2^{μ} de large. Elles ne sont pourvues que d'une seule membrane qui est toujours lisse.

Les ascospores germent en donnant un mycélium qui peut redonner des asques et sa cospores.

Caractères culturaux. — L'*Endomyces crateriforme* se développe facilement dans la plupart des milieux.

1° *Milieux liquides.* — Sur *moût de bière*, il montre, après 18 jours, un voile assez épais, sec, plissé, formé de mycélium et recouvert de conidies. Le dépôt de fond est peu cohérent, il est formé exclusivement de cellules levures. Au cours du développement, on constate une faible fermentation, à odeur légèrement aromatique.

Il végète également fort bien sur bouillon de viande; bouillon pepto-glycériné glucosé; liquide de Raulin ordinaire, glucosé, lactosé, galactosé et maltosé; décoction de pruneaux, etc.

2° *Milieux solides.* — Sur *milieu de Sabouraud*, cet organisme prend un aspect particulier. La culture débute par un petit point blanchâtre, sorte de petite houppe. Elle s'étend par ses bords et devient un petit gâteau blanc crème, dont le centre est un peu plus jaune et se creuse en cupule pendant que ses bords se relèvent.

Elle donne bien à ce moment précis la forme d'un cratère; mais, ce cratère est très irrégulier, contrairement à celui du *Trichophyton crateriforme*, par exemple.

Lorsque la culture vieillit, le centre prend un aspect finement craquelé caractéristique; le tout ressemble alors à une petite éponge où se retrouve cependant encore le vestige d'un petit cratère.

Sur *carotte* et sur *pomme de terre*, on obtient une forme différente; la culture s'étend plus facilement, s'épaissit, la masse se creuse d'alvéoles irréguliers, se plisse à l'excès et se couvre surtout d'un givre de conidies (blanc sur crème).

Sur *bouillon gélatiné*, la culture n'atteint pas son complet développement; il y a liquéfaction du milieu au septième jour.

Constatations biologiques. — L'*Endomyces crateriforme* fait fermenter la saccharose; moyennement les dextroses, d. mannose et lévulose. Il est sans action sur le raffinose, le lactose, le galactose et le maltose.

L'empois d'amidon n'est pas liquéfié; le lait n'est pas coagulé, même après 34 jours.

Pouvoir pathogène. — L'*Endomyces crateriforme* ne s'est pas montré pathogène en injections sous-cutanées, intra-péritonéales et intra-veineuses chez le cobaye et le lapin.

Après rasage, scarification de la peau et inoculation du champignon, nous avons observé une petite lésion érythémato-squameuse, sans caractères bien nets et trop fugace, pour que nous puissions en faire état.

Nous ignorons l'évolution de la lésion chez notre malade, cette jeune femme ne s'étant jamais représentée à notre consultation.

En résumé, l'*Endomyces crateriforme* est une espèce nouvelle, qui semble jouer un rôle important dans certaines lésions eczématoïdes :

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action des boues activées*. Note de M. F. **Diénert**, M. F. **Wandenbulke** et Mlle M. **Launey**, présentée par M. Schlœsing.

Pour obtenir une épuration rapide des eaux d'égout par les boues activées, l'expérience apprend qu'il faut pratiquement un certain volume de boues. Celui-ci est à peu près le $\frac{1}{3}$ du volume d'eau d'égout traitée, quand on le mesure après un dépôt de 2 heures.

Afin de nous rendre compte de l'influence de la proportion des boues activées sur la nitrification, nous avons introduit dans 1^l d'eau de Seine (1), additionnée de doses croissantes d'ammoniac, des quantités variables de boues activées humides.

Dans des allonges, on a mis 1^l d'eau de Seine et respectivement 400^{cm^3}, 200^{cm^3}, 100^{cm^3}, 50^{cm^3} de boues activées humides représentant 12^g, 6^g, 3^g, $1^g,5$ de boues séchées à 100°.

On a fait barboter de l'air, au même débit, dans toutes ces allonges (2).

Toutes les heures, on opérait un prélèvement et l'on déterminait l'ammoniac disparu, l'azote nitrique et l'azote nitreux formés.

Nous appellerons *activité de la boue* le rapport

$$R = \frac{\text{Ammoniac disparu}}{\text{Poids de boue introduite supposée sèche}},$$

et nous désignerons par ρ le rapport

$$\rho = \frac{\text{Azote nitrique formé}}{\text{Azote nitreux formé}}.$$

Le Tableau ci-après présente les moyennes de nos résultats.

(1) Dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 899), l'un de nous a montré que la nitrification de l'ammoniac par les boues activées s'opère sensiblement dans l'eau ordinaire comme dans l'eau d'égout.

(2) Le débit d'air était d'environ 50^l à l'heure.

	400cm³ boue activée.	200cm³ boue activée.	100cm³ boue activée.	50cm³ boue activée.
AzH^3 20mg par litre (durée 1 heure) :				
AzH^3 disparu	17,6	15,2	12,9	11,5
R trouvé	1,46	2,53	4,3	7,7
R calculé (¹)	1,50	2,5	4,4	7,7
ρ	30	20,3	15,5	5,5
AzH^3 40mg par litre (durée 1 heure) :				
AzH^3 disparu	19,7	18,3	14,8	12,8
R trouvé	1,6	3,0	4,9	8,6
R calculé	1,6	2,8	4,9	8,6
ρ	21,8	14,0	8,0	4,3
AzH^3 40mg par litre (durée 2 heures) :				
AzH^3 disparu	34,6	31,8	26,0	24,4
R trouvé	2,9	5,3	8,6	16,2
R calculé	2,8	5,1	9,1	16,2
ρ	13,5	8,3	4,9	3,7
AzH^3 60mg par litre (durée 2 heures) :				
AzH^3 disparu	32,1	30,5	27,3	24,7
R trouvé	2,8	5,0	9,1	16,2
R calculé	2,8	5,1	9,1	16,2
ρ	26,2	22,8	19,4	6,8
AzH^3 60mg par litre (durée 3 heures) :				
AzH^3 disparu	49,2	45,8	41,2	34,1
R trouvé	4,1	7,6	13,8	22,6
R calculé	4,2	7,5	13,0	22,6
ρ	15,5	10,4	10,1	5,6

Ces chiffres montrent que le rapport R diminue quand la quantité des boues augmente. Dans nos essais, la quantité de boues croissant comme $1, 2, 2^2, 2^3$, R a varié comme les nombres $1, \frac{1}{1,73}, \left(\frac{1}{1,73}\right)^2, \left(\frac{1}{1,73}\right)^3$, ainsi qu'on peut s'en assurer si l'on compare dans notre tableau R trouvé avec R calculé en multipliant l'activité de 50cm³ de boues successivement par $1, \frac{1}{1,73}, \left(\frac{1}{1,73}\right)^2, \left(\frac{1}{1,73}\right)^3$. Ce rapport $\frac{1}{1,73}$ n'a rien d'absolu ; mais il donne, dans nos essais, des résultats calculés très satisfaisants.

Le rapport ρ augmente avec la quantité de boues.

(¹) Voir plus loin.

Les boues activées, obtenues avec des eaux d'égout de Paris, se sont montrées aussi actives, pour nitrifier l'ammoniac, que celles obtenues soit à Lyon, soit à Manchester, soit en Amérique.

En ce qui concerne la réduction du nombre de germes qu'elles ont produite dans l'eau d'égout traitée, elles se sont trouvées inférieures.

	Germes par centimètre cube. Avant épuration.	Au milieu du temps d'épuration.	Après épuration (fin du soufflage).
Essais faits à Lyon (¹)	154000000	»	65187
Essais faits à Manchester (²)	8500000	»	66000
Essais faits à Colombes (eaux d'égout de Paris) (³)	6050000	14000000	3400000

La réduction du nombre des germes, à Colombes, a été de moins de 50 pour 100 après traitement de l'eau d'égout par les boues activées.

Si, au lieu d'opérer avec de l'eau d'égout, nous employons de l'eau de Seine pompée à Paris, additionnée de 50^{mg} d'ammoniac par litre, et que nous insufflions de l'air dans cette eau mêlée ou non avec des boues activées de diverses provenances, obtenues soit avec de l'eau d'égout de Paris, soit avec de l'eau du puits de l'Institut Pasteur [4], nous ne constatons qu'une diminution du nombre des germes de *B. coli*, d'ailleurs plus sensible en l'absence de boues qu'avec les boues activées [5]. Voici les moyennes de quatre essais sur le sujet :

	Avant barbotage d'air.		Après 4 heures de soufflage.		Après 18 heures de soufflage.	
Soufflage.	Germes par cm³.	*B. coli* dans 100cm³.	Germes par cm³.	*B. coli* dans 100cm³.	Germes par cm³.	*B. coli* dans 100cm³.
Sans boues activées.	51300	475	53100	100	49300	50
Avec boues activées de Colombes	63400	300	49390	320	75000	90
Avec boues activées de l'Inst. Pasteur.	43900	330	56200	370	32000	200

(¹) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 75.

(²) William T. Lockett, *Journal of the Society of Chemical Industry*, t. 36, n° 5, 15 mars 1917.

(³) Moyenne de 32 analyses.

(⁴) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 762.

(⁵) Comme l'ont constaté MM. Courmont et Rochaix, les germes isolés de l'eau dénitrifiaient rapidement l'azote nitrique dans les bouillons de culture.

A notre avis, le procédé d'épuration des eaux d'égout par les boues activées permet d'obtenir rapidement un effluent débarrassé de son ammoniac et non putrescible; mais, à raison des grandes différences de composition de ces eaux, la réduction du nombre des germes par ce procédé semble devoir être très variable.

A 16 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 heures trois quarts.

É. P.